Ueber Alkylwanderung
bei der
Friesschen Verschiebung

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der Hohen
Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität
zu Marburg

vorgelegt von

Wilhelm Mauß
aus Lübeck

Marburg-Lahn 1927
Universitäts-Buchdruckerei Joh. Aug. Koch (Dr. C. Hitzeroth)

Als Dissertation angenommen am 30. Mai 1927.

Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Professor Dr. K. v. Auwers.

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juni 1927.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

Meinen Eltern!

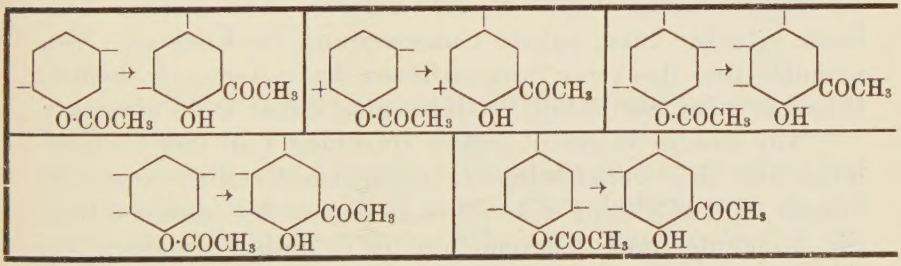
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556027_0009

Allgemeiner Teil.

In früheren Arbeiten hatten v. Auwers[1]), Bundesmann[2]) und Wieners[3]) festgestellt, daß bei Anwendung der Friesschen Verschiebung[4]) auf kernsubstituierte Phenolacetate außer dem Eintritt der Acetogruppe in den Kern in gewissen Fällen auch ein Teil der Substituenten ihren Platz im Molekül wechselte. Zum ersten Male hatte dies Bundesmann[2]) bei den Acetaten des p-Xylenols und des Pseudocumenols festgestellt, ohne allerdings die Konstitution der so erhaltenen Produkte sicher ermitteln zu können. Bei Fortsetzung dieser Untersuchungen gelang es Wieners[3]), den Bau dieser Körper aufzuklären und außerdem die Tatsache einer Alkylwanderung auch bei anderen Phenolacetaten festzustellen.

Die der angeführten Arbeit[1]) entnommene Tabelle gibt eine Übersicht über die Fälle, in denen sicher eine Methylwanderung bei der Friesschen Verschiebung erkannt worden ist (Methyle sind durch Striche, Aethyle durch Kreuze angedeutet). Da die Konstitution aller der in dieser Tabelle aufgeführten Körper von Wieners[3]) einwandfrei bewiesen



1) A. 447, 162 (1926). — 2) Diss. Marburg 1923. — 3) Diss. Marburg 1925. — 4) B. 41, 4273 (1908). —

wurde, war an der eingetretenen Methylwanderung kein Zweifel möglich.

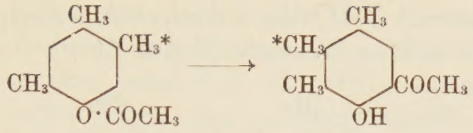
Aus diesen Untersuchungen ergab sich, daß die Alkylwanderung bei der Friesschen Verschiebung anscheinend einer gewissen Gesetzmäßigkeit folgte, die man folgendermaßen ausdrücken kann. Bei der Friesschen Verschiebung tritt eine Alkylwanderung in der Regel nur dann auf, wenn sich zwei Alkyle in 2,5-Stellung zum Hyroxyl befinden, eine ortho-Stellung frei ist, und das eintretende Acetyl sich in die freie ortho-Stellung begibt. (Eintritt des Acetyls in p-Stellung bewirkte nämlich keine Alkylwanderung.) Bei freier p-Stellung begibt sich das wandernde meta-ständige Alkyl in diese, d. h. in p-Stellung zum Hydroxyl bezw. in meta-Stellung zum eingetretenen Acetyl; anderenfalls tritt das verdrängte Alkyl in meta-Stellung zur OH-Gruppe bezw. in p-Stellung zur Acetogruppe. Hierdurch wird eine vic.-Stellung der Alkylgruppen erreicht. Hierbei wurde der Fall des Mesitols nicht berücksichtigt, da er bei den damaligen Untersuchungen vereinzelt dastand.

Bundesmann und Wieners hatten fast nur mit Methyl-Derivaten des Phenols gearbeitet. Sie erhielten daher z. B. bei der Verschiebung des Essigsäurerestes in den isomeren Trimethyl-phenolacetaten in allen Fällen das 2-Aceto-4,5,6-trimethyl-phenol. Beiläufig sei bemerkt, daß dieses Oxyketon vermutlich auch aus dem sym.-Hemellithenolacetat bei der Friesschen Reaktion entsteht. Wieners[5]) erhielt nämlich bei dem betr. Versuch ein Nebenprodukt, das ein Semicarbazon vom F. P. 291° lieferte. Die geringe Ausbeute erlaubte keine nähere Untersuchung des Körpers. Nun schmilzt aber das reine Semicarbazon des o-Aceto-vic.-hemellithenols[6]) bei 290°. Beide Produkte sind daher wohl identisch.

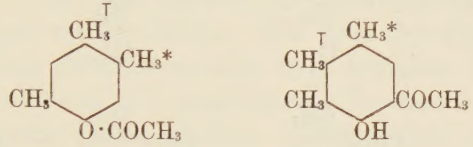
Auf welche Weise in jedem einzelnen Fall das Endprodukt aus den verschiedenen Ausgangsmaterialien zustande kommt, läßt sich nicht ohne weiteres sagen. Am nächsten liegt die Annahme, daß jedesmal nur ein Methyl wandert, die Reaktion also beispielsweise folgendermaßen verläuft:

---

5) a. a. O., S. 56. — 6) A. 447, 190 (1926).



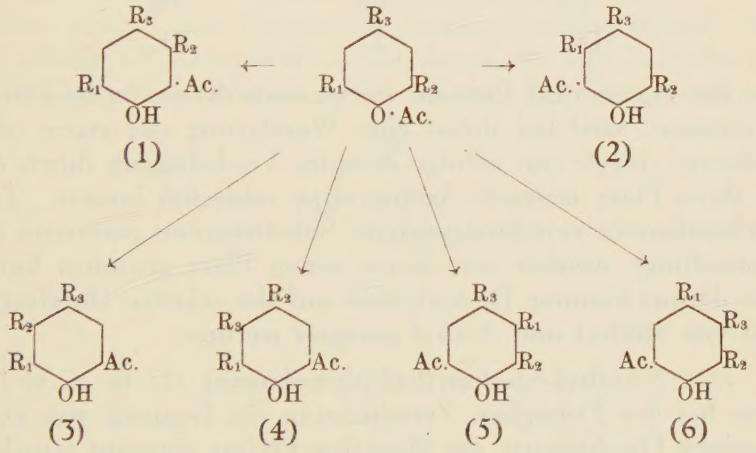
Denkbar wäre jedoch auch folgender Vorgang:



Eine Entscheidung läßt sich wegen der Gleichheit der Substituenten nicht treffen.

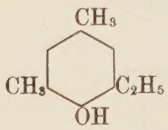
Wieviele Möglichkeiten bei einem Phenolester mit ungleichen Substituenten gegeben sind, möge die nachstehende Übersicht A zeigen.

A.

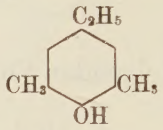


Um Einblick in den wahren Verlauf des Prozesses zu erlangen, war es somit erforderlich, Phenolester mit verschiedenen Alkylen der Friesschen Reaktion zu unterwerfen und festzustellen, welches Alkyl seinen Platz änderte, und ob sich gegebenenfalls auch mehrere Alkyle an der Wanderung beteiligen können. Zu diesem Zweck wurden 5 Homologe des Mesitols, die Phenole I—V, untersucht; ferner zwei dem Pseudocumenol analog gebaute Phenole VI und VII, das sym.-

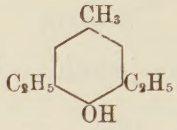
m-Diaethylphenol VIII, das 2-Aethyl-6-methylphenol IX und schließlich die beiden Xylenole X und XI.



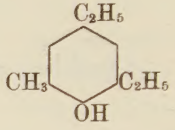
I.



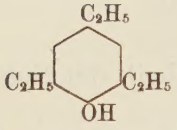
II.



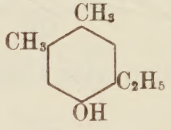
III.



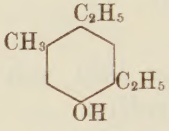
IV.



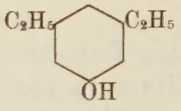
V.



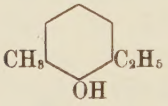
VI.



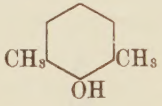
VII.



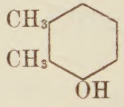
VIII.



IX.



X.



XI.

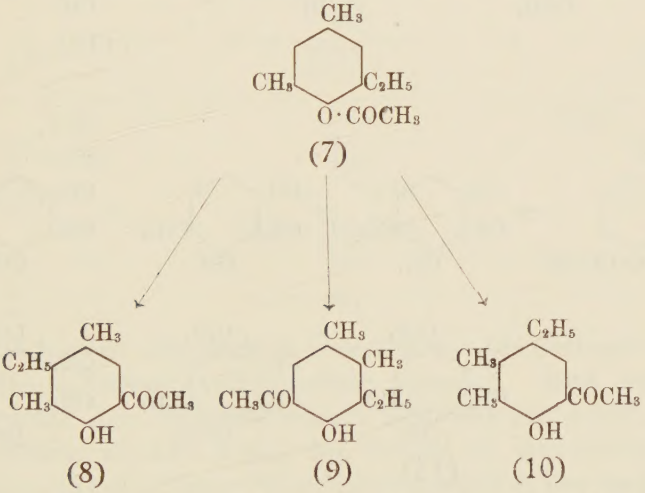
Die ersten fünf Phenole waren noch deswegen besonders interessant, weil bei ihnen eine Wanderung des einen oder mehrerer Alkyle nur infolge direkter Verdrängung durch die an ihren Platz tretende Acetogruppe eintreten konnte. Das Vorhandensein verschiedenartiger Substituenten gestattete die Feststellung, welcher von ihnen seinen Platz geändert hatte, und daraus konnten Rückschlüsse auf die relative Haftfestigkeit von Methyl und Aethyl gezogen werden.

Das 2-Aethyl-4,6-dimethyl-phenolacetat /7/ (s. S. 9) lieferte bei der Friesschen Verschiebung ein Gemisch von zwei isomeren Oxyketonen, die über ihre Oxime getrennt wurden. Das in größerer Menge entstandene Oxim vom F.P. 157°—158° ergab bei der Spaltung nach v. Auwers, Lechner und Bundesmann[7]) ohne Bildung einer Base ein Oxyketon vom F. P. 52°—53°. Aus dem nicht ganz reinen isomeren Oxim vom Schmelzpunkt 115° gewann man durch Spaltung, ebenfalls ohne ein basisches Nebenprodukt, ein Gemisch von Oxy-

7) B. 58, 36 (1925).

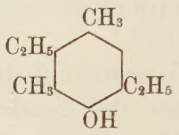
ketonen, das über die p-Nitrophenylhydrazone getrennt wurde. Durch fraktionierte Kristallisation erhielt man neben einem zum Oxyketon vom F. P. 52°—53° gehörigen Derivat vom F. P. 211°—214° auch das p-Nitrophenylhydrazon des isomeren Ketons. Es schmolz bei 179°—183°.

Es handelte sich nun darum, die Konstitution der erhaltenen Oxyketone zu ermitteln. Da bei der Spaltung des Oxims keine Base gebildet worden war, konnten Formeln, die den in der Tabelle auf S. 7 angeführten Formen 1 oder 2 analog waren, ausgeschaltet werden. Denn nach einer von v. Auwers, Lechner und Bundesmann[7]) aufgestellten Regel liefern die Oxime solcher ortho-Oxyketone, in deren Molekülen sich ein Alkyl oder Alkoxyl in Nachbarschaft des Carbonyls befindet, beim Kochen mit Salzsäure neben dem Stammketon regelmäßig größere oder kleinere Mengen einer durch Beckmann'sche Umlagerung entstandenen Base. Demnach blieben als Reaktionsprodukte theoretisch 3 Oxyketone übrig: das 2-Aceto-4,6-dimethyl-5-aethylphenol /8/, das 2-Aethyl-3,4-dimethyl-6-acetophenol /9/ und das 2-Aceto-4-aethyl-5,6-dimethylphenol /10/. Wegen des Mangels an ge-

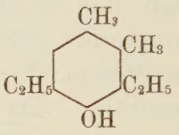


nügenden Mengen von m-Aethylphenol war es nicht möglich, für Formel 8 einen direkten Beweis auf dem Wege der Synthese zu liefern. Ebenso war aber auch die Darstellung der

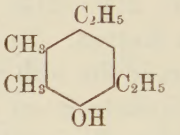
anderen Oxyketone kaum möglich; man wandte sich daher den aus diesen Ketonen durch Reduktion nach C l e m m e n s e n entstehenden Phenolen 11—13 zu.



(11)



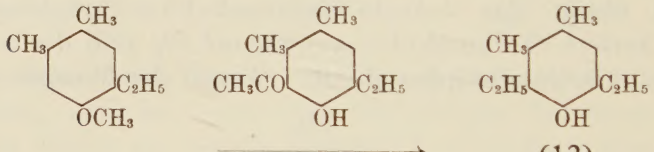
(12)



(13)

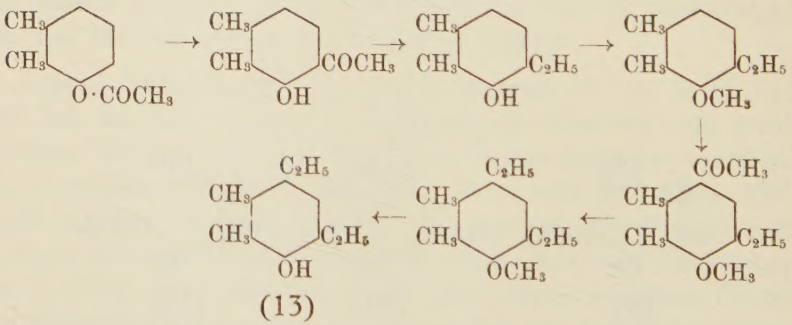
Auf die Synthese von 11 mußte freilich auch verzichtet werden, da es, wie erwähnt, an m-Aethylphenol fehlte. Wohl aber ließen sich die Phenole 12 und 13 darstellen. Das 2,6-Diaethyl-3,4-dimethylphenol (12) wurde, ausgehend von dem bereits bekannten 3,4-Dimethyl-6-aethyl-phenol, nach Schema B, das 2,4-Diaethyl-5,6-dimethyl-phenol durch die Reaktionsfolge C erhalten.

B.



(12)

C.



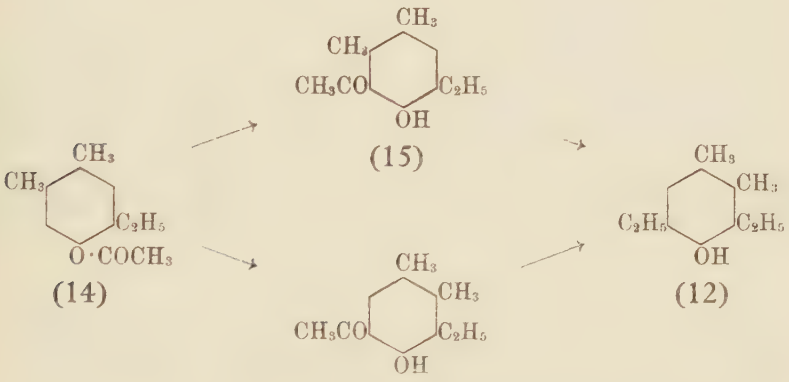
(13)

Die erste der beiden Verbindungen (12) war ein fester Körper vom F. P. 47°—48°, die andere (13) ein Öl, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrte.

Aus dem durch die Verschiebung erhaltenen Oxyketon vom F. P. 52°—53° erhält man durch Reduktion nach Clemmensen das entsprechende Phenol als festen Körper vom F. P. 59°—60,5°. Es gibt mit dem Phenol vom F. P. 47°—48° eine starke Schmelzpunktsdepression, sodaß Formel 12 nicht in Betracht kommt. Da das Phenol 13, wie bemerkt, ein Öl ist, bleibt also für das durch Reduktion des Verschiebungsprodukts erhaltene Phenol vom F. P. 59°—60,5° nur die Formel 11, für das Verschiebungsprodukt selbst, das Oxyketon vom F. P. 52°—53°, die Formel 8 übrig. Als Hauptprodukt ist demnach bei der Verschiebung das 2-Aceto-4,6-dimethyl-5-aethylphenol entstanden.

Der Konstitutionsbeweis für das Isomere, dessen p-Nitrophenylhydrazon bei 179°—183° schmilzt, wurde unter Anwendung der Friesschen Verschiebung auf das 2-Aethyl-4,5-dimethyl-phenolacetat (14) nach Schema D geführt.

D.



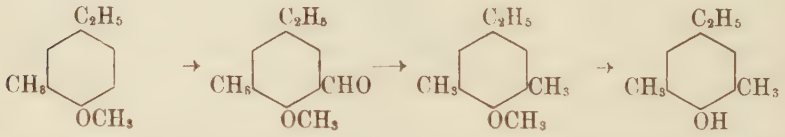
Das hierbei entstandene Gemisch von Oxyketonen wurde über die p-Nitrophenylhydrazone getrennt. Man erhielt 2 Isomere mit den Schmelzpunkten 183° und 247°—250°. Letzteres gehörte zu dem Keton der Formel 15, wie durch Mischschmelzpunkt mit dem p-Nitrophenylhydrazon des nach B. erhaltenen Oxyketons bewiesen wurde. Da das Gemisch der nach D erhaltenen Oxyketone durch Reduktion einheitliches 2,6-Diaethyl-3,4-dimethylphenol (12) ergab, war für das dem

p-Nitrophenylhydrazon vom F. P. 183° entsprechende Keton nur die Formel 9 möglich. Eine Mischprobe dieses Derivats mit dem bei 179°—183° schmelzenden p-Nitrophenylhydrazon des aus dem 4,6-Dimethyl-2-aethyl-phenolacetat erhaltenen Verschiebungsprodukts gab keine Depression; beide Körper sind identisch. Damit ist bewiesen, daß dem zweiten aus dem eben genannten Ester entstandenem Oxyketon ebenfalls die Formel 9 zukommt.

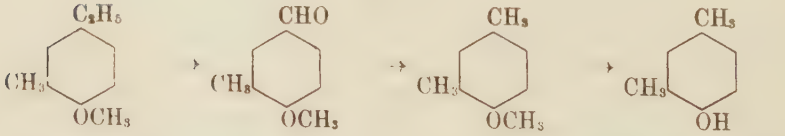
In beiden Fällen hatte also die Acetogruppe einen der beiden orthoständigen Substituenten von seinem Platz in die gegenüberliegende p-Stellung gedrängt. Nach der Verschiebung standen die Alkyle in vicinaler Stellung zueinander.

Bei der zweiten Versuchsreihe, die sich mit der Verschiebung des Acetyls im 2,6-Dimethyl-4-aethyl-phenolacetat (16) beschäftigen sollte, ergab sich zunächst eine unerwartete Schwierigkeit bei der Darstellung des Ausgangsmaterials, das man nach E aufzubauen versuchte. Bei der Ausführung der Gattermann'schen Aldehydsynthese mit wasserfreier Blausäure und gasförmiger Salzsäure entstand nur in geringer Menge der gewünschte ortho-Aldehyd. In der Hauptsache bildete sich, unter Abspaltung des Aethyls, der Äther eines p--Aldehyds, aus dem man durch Reduktion und Verseifung das sym. m-Xylenol erhielt. Die Reaktion war also statt nach E nach E_1 verlaufen. Es gelang aber, das gesuchte

E.



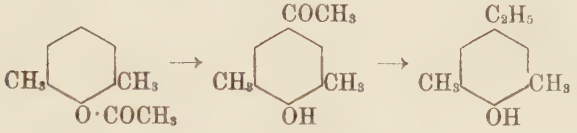
E_1.



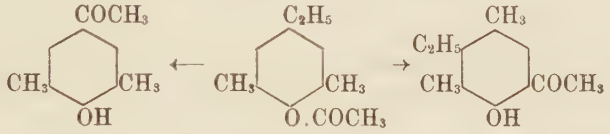
2-6-Dimethyl-4-aethyl-phenol durch Verschiebung und nachfolgende Reduktion aus dem vic. m-Xylenol-acetat zu erhal-

ten (E_2). Bei dieser Verschiebung entstand nur p-Derivat, im Gegensatz zu dem Verhalten des analogen 2-Aethyl-6-methyl-phenols (s. S. 18).

E_2.



Die Friessche Reaktion verlief beim 2,6-Dimethyl-4-aethyl-phenolacetat (16) anders als bei den übrigen Mesitol-homologen. Zum größten Teil entsteht durch Abspaltung von



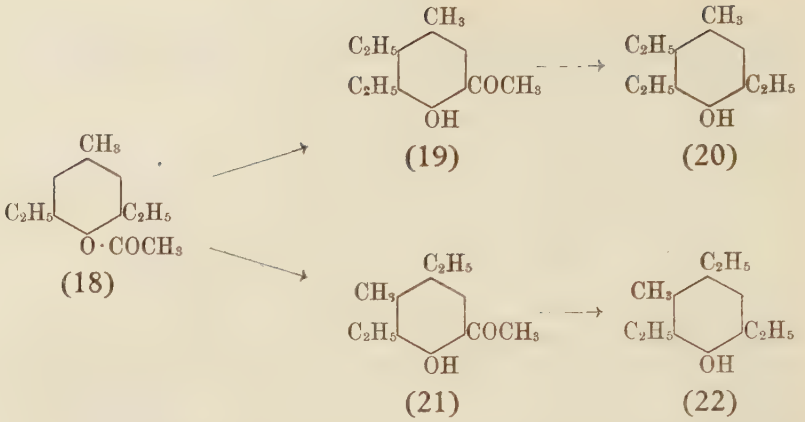
(17) (16) (8)

Aethyl das p-Aceto-vic. m-Xylenol (17), das durch Misch-schmelzpunkt identifiziert wurde. In geringer Menge ist daneben ein ortho-Oxyketon gebildet worden, das nach längerem Stehen erstarrt. Es schmilzt, auf Ton abgepreßt, bei 49°—50° und gibt mit dem 2-Aceto-4-6-dimethyl-5-aethyl-phenol (8) vom F. P. 52°—53° gemischt, keine Schmelzpunkts-depression. Beide waren identisch. Man hatte also einen ganz unerwarteten Verlauf der Verschiebung festgestellt:

1. Abspaltung des Aethyls ohne Wanderung eines Alkyls;
2. Wanderung eines orthoständigen Alkyls in die p-Stellung unter Verdrängung des p-Substituenten an das benachbarte Kohlenstoffatom.

Eine Erklärung dieses Verlaufs werde ich weiter unten zu geben versuchen.

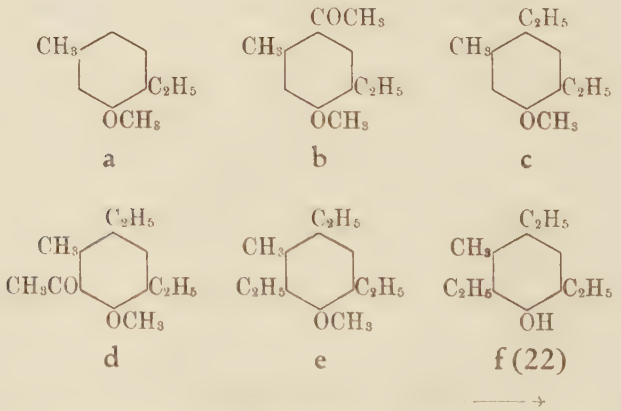
Aus dem 2,6-Diaethyl-4-methyl-phenol-acetat (18) entstand bei der Verschiebung, wie erwartet, nur ein ortho-Oxyketon, dem ich die Formel 19 des 2-Aceto-4-methyl-5,6-diaethyl-phenols zuschreiben möchte.



Ein direkter Beweis war hier vorläufig nicht möglich, wieder wegen Fehlens des m-Aethyl-phenols. Auch das entsprechende Reduktionsprodukt, das 2,5,6-Triaethyl-4-methyl-phenol (20), konnte aus diesem Grunde nicht dargestellt werden.

Zwar gelang der Aufbau des 2,4,6-Triaethyl-5-methyl-phenols (22) nach Schema F. Das so erhaltene Phenol war aber, ebenso wie der vermutliche Körper 20, ein Öl, von dem man kein festes Derivat erhalten konnte. Es war daher noch

F.



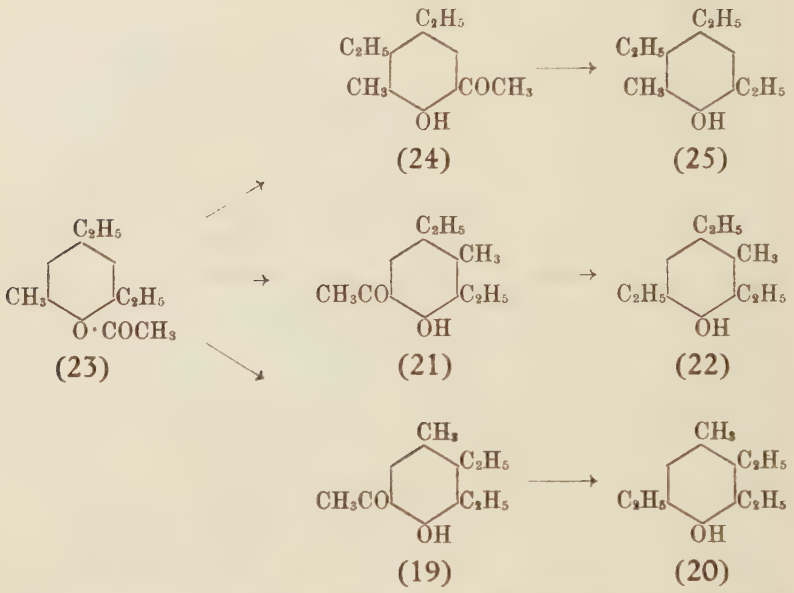
nicht möglich, die Identität oder Verschiedenheit der beiden Produkte festzustellen. Aus Analogie zu den Versuchsreihen

I und IV (s. S. 9 und S. 16) mußte man aber doch wohl der Formel 19 den Vorzug geben gegenüber der isomeren Formel 21. Andere Formeln kamen nicht in Betracht, da bei der Spaltung des aus dem Verschiebungsprodukt erhaltenen Oxims keine Base entstanden war.

Erwähnt sei, daß der Aufbau nach F nicht immer so verlief. Wenn man bei der Friedel-Craftsschen Reaktion, die von Fc zu Fd führt, 2 Mol Aluminiumchlorid anwendete, wurde in einem Teil des Materials das orthoständige Äthyl abgespalten. Man erhielt das 2-Aceto-4-aethyl-5-methyl-phenol, das durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Aus einem anderen Teil erhielt man nach Reduktion und Verseifung einfach das 2,4-Diaethyl-5-methyl-phenol zurück, sodaß es den Anschein hatte, als ob überhaupt keine Reaktion stattgefunden hätte. Dagegen spricht aber, daß bei dem Versuch lebhafte Salzsäureentwicklung eingetreten war. Man könnte daher vermuten, daß entweder die Acetogruppe zwar in den Kern eingetreten war, aber durch das überschüssige Aluminiumchlorid wieder abgespalten wurde, oder daß, ähnlich wie bei der oben angeführten Synthese nach Gattermann, die Acetylgruppe die p-ständige Äthylgruppe aus dem Molekül hinausgeworfen hatte. Ich möchte das letztere für wahrscheinlicher halten, weil sich in vorliegender Arbeit die geringere Haftfestigkeit des Aethyls des öfteren gezeigt hat, und daher eine Abspaltung des p-ständigen Äthyls durchaus möglich erscheint.

Nach den bei der Untersuchung des 2-Aethyl-4-6-dimethyl-phenol-acetats (Formel 7 auf S. 9) gemachten Erfahrungen erwartete man bei der Umlagerung des 2,4-Diäthyl-6-methyl-phenol-acetats (23) ebenfalls zwei isomere Oxyketone. Es entstand aber so gut wie ausschließlich ein einheitliches Ortho-oxyketon vom F. P. 50°—51°; ob daneben vielleicht noch in geringer Menge ein Isomeres gebildet war, ließ sich nicht mit Sicherheit feststellen. Der Konstitutionsbeweis für das Hauptprodukt mußte wieder indirekt geführt werden. Nach der Theorie waren drei Möglichkeiten der Alkylwanderung vorhanden. Es konnte das 2-Aceto-4,5-diaethyl-6-methyl-phenol (24), das 2,4,Diaethyl-3-methyl-6-aceto-phenol (21) oder das

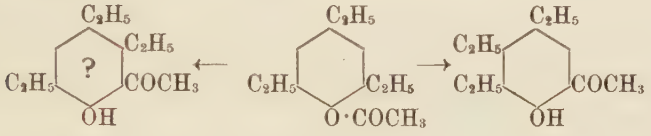
2,5-Diaethyl-4-methyl-6-aceto-phenol (19) entstanden sein; die Bildung von Analogen zu 1 und 2 (Tabelle A, S. 7) wurde durch den Verlauf der Verseifung des Oxims ausgeschlossen, da hierbei keine Base auftrat.



Um die Struktur des erhaltenen Oxyketons zu ermitteln, mußte man wieder den Umweg über die drei zu den Aceto-Derivaten gehörenden Reduktionsprodukte (Formel 25, 22, 20) einschlagen. Aus dem Keton vom F. P. 50°—51° erhält man durch Reduktion nach Clemmensen ein festes Phenol vom F. P. 28°—29°. Wie aber im Vorhergehenden festgestellt wurde, sind sowohl das 2,4,6-Triaethyl-5-methyl-phenol (22), als auch das 2,5,6-Triaethyl-4-methyl-phenol (20) Öle, die auch in einer Kältemischung nicht fest wurden. Das aus dem Verschiebungsprodukt durch Reduktion erhaltene Phenol vom F. P. 28°—29° kann also nicht den Formeln 22 und 20 entsprechen. Alle anderen Möglichkeiten sind durch die Oximspaltung ausgeschlossen; es bleibt also für das Phenol nur die Konstitution des 2,4,5-Triaethyl-6-methyl-phenols (25), für das Oxyketon vom F. P. 50°—51° nur die Formel 24 des 2-Aceto-4,5-diaethyl-6-methyl-phenols möglich. Bei der Fries-

schen Verschiebung des 2,4-Diaethyl-6-methyl-phenol-acetats ist also nur das orthoständige Aethyl verdrängt worden und hat sich in die gegenüberliegende p-Stellung begeben. Eine Erklärung für die Tatsache, daß in diesem Falle nur e i n Verschiebungsprodukt entstanden war und nicht, wie beim 2-Aethyl-4,6-dimethyl-phenol-acetat z w e i Isomere nebeneinander, findet sich auf S. 31.

Bei der Behandlung des 2,4,6-Triaethyl-phenol-acetats (26) nach F r i e s entstand anscheinend nur ein Produkt, das nur das 2-Aceto-4,5,6-triaethyl-phenol (27) sein konnte, da die Spaltung des Oxims keine Base lieferte, und die Substanz alle Eigenschaften eines ortho-Oxyketons zeigte.



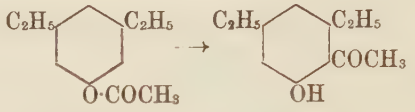
(28) (26) (27)

Bei der Einwirkung von p-Nitro-phenyl-hydrazin erhielt man aber zwei Hydrazone. Die Frage, ob man es hier mit zwei Stereoisomeren zu tun hatte, oder ob, trotz des erwähnten Verhaltens des Oxims bei der Verseifung, doch ein strukturisomeres Keton der Formel 28 entstanden war, blieb ungeklärt.

Immerhin sei auf folgende Möglichkeit hingewiesen. Wenn auch bis jetzt noch nicht beobachtet worden ist, daß ein aus ortho-Stellung verdrängtes Alkyl an das benachbarte C-Atom wandert, so kann man dies doch nicht als ausgeschlossen bezeichnen. Das so entstandene Keton 28 wird sich aber vermutlich erheblich schwerer als das Isomere von der Formel 27 oximieren lassen. Das ungereinigte Oxim, das zu dem Spaltungsversuch verwendet wurde, bestand daher vielleicht nur aus dem leicht entstehenden Isomeren, dem eine geringe Menge unverändertes Keton 28 beigemengt war. Dies würde erklären, daß bei der Verseifung keine Base gefunden wurde. Daß etwa Abspaltung eines Aethyls stattgefunden hatte, war ziemlich ausgeschlossen, da das hierdurch entstehende 2-Aceto-4,6-diaethyl-phenol ein p-Nitro-phenyl-hy-

drazon von ganz anderem Schmelzpunkt lieferte als die oben erhaltenen Derivate (s. S. 59).

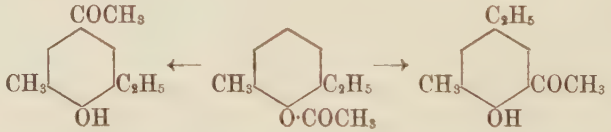
Aus dem Acetat des sym. m-Diaethylphenols (29) erhielt man bei der Verschiebung nur ein mit Wasserdampf flüchtiges Öl, das alle Eigenschaften eines ortho-Oxyketons aufwies.



(29) (30)

Da die Abspaltung des Acetyls das sym. m-Diaethylphenol zurücklieferte, war das Verschiebungsprodukt als das 2-Aceto-3,5-diaethyl-phenol (30) erwiesen. Ein p-Produkt war in Analogie zu dem Verhalten des sym. m-Xylenol-acetats [8] auch hier nicht gebildet worden.

Sehr interessant war das Ergebnis der mit dem 2-Aethyl-6-methyl-phenol-acetat (31) vorgenommenen Friesschen Verschiebung. Man erhielt nämlich nicht nur das erwartete 2-Aethyl-4-aceto-6-methyl-phenol (32), sondern auch ein mit Wasserdampf flüchtiges ortho-Oxyketon. Seine Konstitution wurde durch Mischschmelzpunkt seines p-Nitro-phenyl-hydrazons mit dem eines auf anderem Wege erhaltenen Vergleichspräparat (s. S. 55) bewiesen.

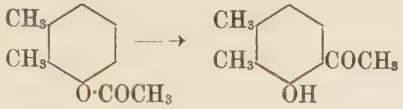


(32) (31) (33)

Es ist das 2-Aceto-4-aethyl-6-methyl-phenol (33). Durch den Eintritt der Acetogruppe war also das orthoständige Aethyl in die p-Stellung gedrängt. Eine Erklärung hierfür bietet nur die dem Methyl gegenüber geringere Haftfestigkeit des Aethyls, zumal die Friessche Verschiebung beim analog gebauten vic. m-Xylenol-acetat zu keinem Orthoprodukt führt.

8) v. Auwers u. Borsche, B. 48, 1704 (1915).

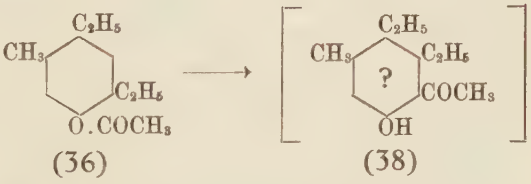
Das vic. o-Xylenol-acetat (34) lieferte beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid fast ausschließlich das 2-Aceto-3,6-dime-



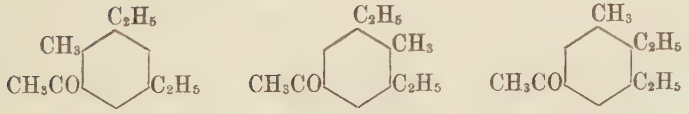
(34) (35)

thyl-phenol (35). Seine Konstitution wurde dadurch erwiesen, daß es alle Eigenschaften eines o-Oxyketons zeigte, und bei der Abspaltung des Acetyls das vic. o-Xylenol zurückgewonnen wurde. Das 4-Aceto vic. ortho-xylenol entstand nur in unbedeutender Menge.

Ein Gemisch von zwei Isomeren erhielt man wieder aus dem 2,4-Diaethyl-3-methyl-phenol-acetat (36). Da das Isomerengemisch mit Wasserdampf flüchtig war, mußten beide Verbindungen o-Oxyketone sein. Sie wurden über die p-Nitro-phenyl-hydrazone getrennt. Man erhielt zwei Körper vom F. P. 169°—171° und F. P. 241°—244°. Der Konstitutionsbeweis war schwer zu führen und ist auch nicht ganz sicher. Der Theorie nach konnten in erster Linie 3 ortho-Oxyketone entstehen: das 2,4Diaethyl-3-methyl-6-aceto-phenol (37), das 2-4-Diaethyl-3-methyl-6-aceto-phenol (20) und das 2,3-Diaethyl-4-methyl-6-aceto-phenol (19).



(36) (38)



(37) (20) (19)

Da das Oxim des Rohproduktes bei der Spaltung neben Rückbildung von Oxyketon auch ziemliche Mengen einer Base ergab, mußte in dem Gemisch ein Oxyketon enthalten sein, in dem sich ein Alkyl in Nachbarstellung zum Acetyl befand. Das deutet auf die Verbindung 37 hin. Jedoch ist dieser Schluß nicht sicher. Denn nach dem, was oben über die Umlagerung des Acetats vom sym. Triaethylphenol gesagt wurde, war mit der, wenn auch weniger wahrscheinlichen Möglichkeit zu rechnen, daß das orthoständige Aethyl durch das Acetyl in die benachbarte m-Stellung verschoben wurde, daß also der Körper 38 vorlag.

Da man aus dem bei der Oximspaltung zurückgewonnenen Oxyketon ein p-Nitro-phenylhydrazon vom F. P. 221°—218° (roh) erhielt, konnte dieses Produkt wohl nur eine geringe Menge des niedrig schmelzenden Hydrazons enthalten. Bei der Spaltung war also das entsprechende Oxyketon jedenfalls zum größten Teil in die entstandene Base umgelagert worden. Man konnte also — mit dem oben gemachten Vorbehalt — dem p-Nitro-phenyl-hydrazon vom F. P. 169° —171° und dem entsprechenden Oxyketon die Formel 37 des 2,4-Diaethyl-5-methyl-6-aceto-phenols zuweisen.

Das p-Nitro-phenyl-hydrazon vom F. P. 241°—244° konnte dann zu den Ketonen 19 oder 20 gehören. Auf Grund der Beobachtung beim 2,6-Dimethyl-4-aethyl-phenol, wo ein wanderndes Methyl ein p-ständiges Aethyl verdrängte (s. S. 18), hat Formel 19 eine größere Wahrscheinlichkeit als 20. Hinzu kommt, daß der Körper vom F. P. 241°—244°, gemischt mit dem bei 252°—254° schmelzenden p-Nitro-phenylhydrazon des 2,3-Diaethyl-4-methyl-6-aceto-phenols (19) bei 239°—244° schmilzt, also keine eigentliche Depression zeigt. Der etwas zu niedrige Schmelzpunkt ist dadurch zu erklären, daß die Trennung von dem Isomeren durch Umkristallisation nicht vollständig zu erreichen war. Meines Erachtens kann man daher mit ziemlicher Sicherheit sagen, daß dem p-Nitrophenylhydrazon vom F. P. 241°—244° das 2,3-Diaethyl-4-methyl-6-aceto-phenol (19) entspricht. Dann wäre die in Frage stehende Friessche Verschiebung so verlaufen, daß einesteils das Acetyl in die freie ortho-Stellung gegangen

war, ohne ein Alkyl zur Wanderung zu veranlassen, anderenteils die Aceto-Gruppe zwar ebenfalls in die freie ortho-Stellung eingetreten war, dabei aber das m-ständige Methyl in die p-Stellung gedrängt hatte, wodurch wiederum das p-ständige Aethyl an das benachbarte C-Atom verschoben worden war, sodaß zum Schluß die Alkyle sich in vic. Stellung befanden.

In der Tabelle G habe ich die Ergebnisse der in dieser Arbeit untersuchten Friesschen Verschiebungen zusammengestellt. Man ersieht daraus zunächst, daß die Verschiebung bei den Homologen des Mesitols, mit Ausnahme des 2,6-Dimethyl-4-aethyl-phenols II, stets damit beginnt, daß das Acetyl in ortho-Stellung zum Hydroxyl in den Kern tritt. Das von ihm verdrängte Alkyl begibt sich in die p-Stellung zum eintretenden Säurerest, d. h. in m-Stellung zur OH-Gruppe. Durch die mit der Verschiebung verbundene Alkylwanderung wird immer eine vic. Stellung der Alkyle erreicht.

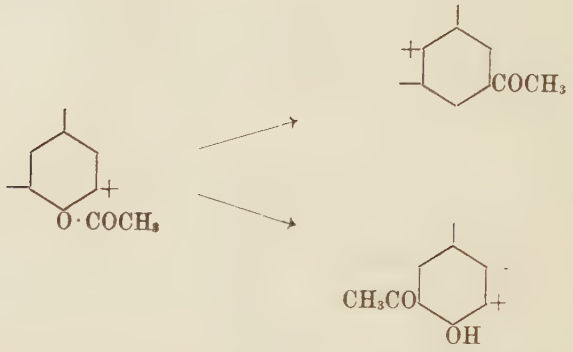
Die Versuche VIII und VI bestätigen die schon früher mit dem symmetrischen m-Xylenol [9]) und dem Pseudocumenol [10]) gemachten Erfahrungen. Das fast ausschließliche Auftreten von ortho-Oxyketon bei der Umlagerung des vic. o-Xylenol-acetats XI wird durch die m-ständige Methylgruppe begründet, die die Bildung eines p-Produkts verhindert. Dasselbe ist auch der Fall beim m-Kresol, wo das p-Produkt ebenfalls nur in geringer Menge auftritt und bei den beiden untersuchten symm. m-Dialkylphenolen. Im letzteren Falle entsteht überhaupt kein p-Produkt.

Interessant ist das verschiedene Verhalten des Essigesters des 2-Aethyl-6-methyl-phenols IX gegenüber dem des vic.-Metaxylenols X, allerdings unter nicht ganz denselben Versuchsbedingungen. Das vic. m-Xylenolacetat liefert bei der Verschiebung des Acetyls unter milden Bedingungen nur das nicht flüchtige p-Derivat; ortho-Keton ist auch nicht in Spuren gebildet worden. Eine Erklärung hierfür liegt m. E. darin, daß der Säurerest bei Eintritt in die freie p-Stellung sehr viel weniger Widerstand zu überwinden hat, als bei Ver-

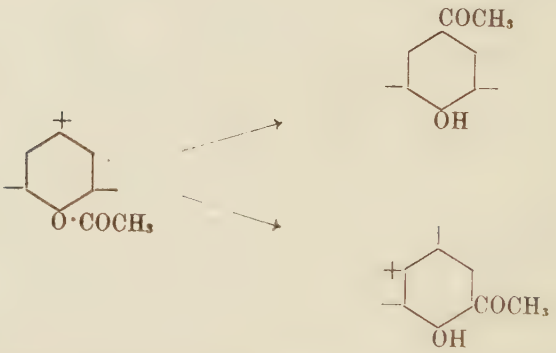
9) v. Auwers u. Borsche, B. 48, 1704 (1915). — 10) A. 447, 183 (1926).

Tabelle G (Methyle sind durch Striche, Aethyle durch Kreuze angedeutet).

I.



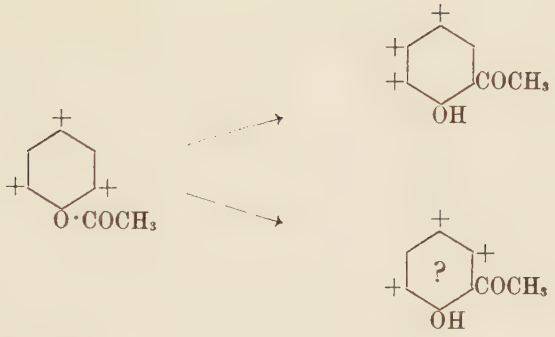
II.



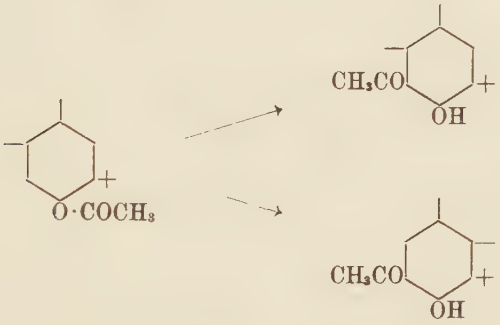
III.

IV.

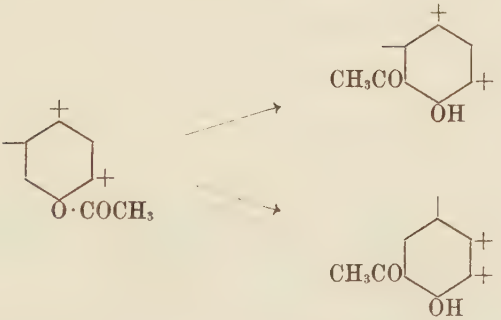
V.


O·COCH₃
COCH₃
OH
?
COCH₃
OH

VI.


O·COCH₃
CH₃CO
OH
CH₃CO
OH

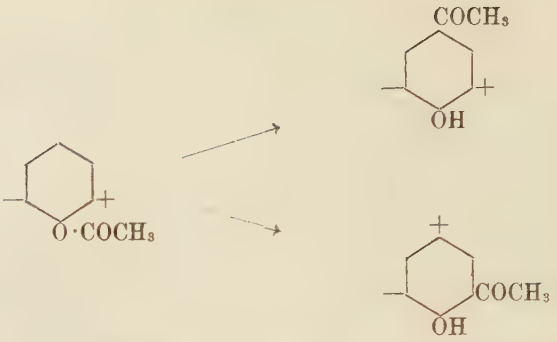
VII.


O·COCH₃
CH₃CO
OH
CH₃CO
OH

VIII.

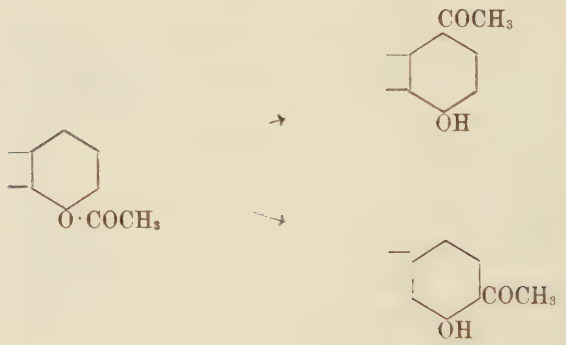
O·COCH₃
COCH₃
OH

IX.



X.

XI.



drängung eines ziemlich fest haftenden orthoständigen Methyls. Die Reaktion verläuft deswegen in der Richtung, in der ihr der geringste Widerstand entgegentritt.

Bei der durch sofortiges Erhitzen vorgenommenen Verschiebung des 2-Aethyl-6-methyl-phenol-acetats IX entsteht dagegen neben dem p-Derivat in relativ großer Menge das 2-Aceto-4-aethyl-6-methylphenol. Die Acetylgruppe hat also. trotz der freien p-Stellung, das orthoständige Aethyl verdrängt. Dieses verschiedene Verhalten ist wohl nur zum

kleinsten Teil auf die ungleichen Versuchsbedingungen zurückzuführen. Hauptsächlich beruht es auf der verschiedenen Haftfestigkeit der beiden Radikale. Der Verlauf der Verschiebung des vic. m-Xylenolacetats ist als der normale zu bezeichnen. Denn die eintretende Acetylgruppe wird bei einer freien ortho-, oder wie hier p-Stellung stets bestrebt sein, diese aufzusuchen, ohne die anderen Substituenten zu verdrängen. Das ist der Fall sowohl bei der Umlagerung des p-Xylenol-acetats, bei der das ohne Alkylwanderung entstehende p-Keton als Hauptprodukt auftritt, als auch bei der Umlagerung des Pseudocumenol-acetats und des 2-Aethyl-4,5-dimethyl-phenol-acetats VI, wo auch das ohne Verdrängung entstehende Oxyketon in reichlicher Menge auftritt. Das hiernach gewissermaßen anormale Verhalten des 2-Aethyl-6-methyl-phenol-acetats ist dann so zu erklären, daß infolge seiner geringeren Haftfestigkeit das Aethyl dem in den Kern drängenden Acetyl nicht viel größeren Widerstand entgegensetzt, als der Säurerest beim Eintritt in die p-Stellung zu überwinden hätte. Die Acetogruppe sucht auf kürzestem Weg in den Kern zu gelangen, geht daher in die ortho-Stellung und drängt das Aethyl in die freie p-Stellung. Dies ist übrigens die erste, und bis jetzt auch einzige, sicher nachgewiesene Wanderung eines orthoständigen Alkyls in einem zweifach substituierten Phenolester bei freier p-Stellung. Die bisher festgestellten Alkylverdrängungen (s. Tab. auf S. 5) waren nur bei meta-ständigem Alkyl und einer freien ortho-Stellung eingetreten. Daß das verdrängte Aethyl die p-Stellung aufsucht, steht im Einklang mit den bei den anderen untersuchten Dialkyl-phenolestern gemachten Erfahrungen.

Die geringere Haftfestigkeit des Aethyls erklärt auch die Ausnahmestellung, die das 2,6-Dimethyl-4-aethyl-phenol-acetat II den anderen Mesitolhomologen gegenüber einnimmt. Unter den untersuchten Trialkyl-phenolen nimmt dieses Phenol in sofern eine Sonderstellung ein, als es allein keine Aethylgruppe in ortho-Stellung zum Hydroxyl besitzt. In ortho-Stellung befindet sich hier nur das fester haftende Methyl, dem in der p-Stellung das lockerer gebundene Aethyl gegenüber steht. Es scheint zur Erklärung des Verschiebungs-

verlaufs einleuchtend, daß die Acetogruppe sich beim Eintritt in den Kern hauptsächlich der p-Stellung zuwendet, wo sie nur auf den verhältnismäßig schwachen Widerstand des Aethyls stößt, während sie in den ortho-Stellen die festere Bindung des Methyls überwinden müßte. In geringerem Maße tritt übrigens auch in diesem Falle der Säurerest, wie bei den übrigen 3-fach substituierten Phenolestern, in die ortho-Stellung und verdrängt das dort stehende Methyl. Die hierdurch bewirkte Alkylwanderung nimmt aber einen anderen Verlauf wie bei den übrigen untersuchten Verschiebungen. Das entstehende ortho-Oxyketon ist nämlich das 2-Aceto-4,6-dimethyl-3-aethyl-phenol (s. S. 13). Das aus der ortho-Stellung verdrängte Methyl hat also seinerseits das p-ständige Aethyl in die meta-Stellung geschoben und selber die p-Stellung eingenommen. Eine derartige Wanderung von 2 Alkylen ist bisher noch nicht beobachtet worden und nur durch die geringere Haftfestigkeit des Aethyls zu erklären. Hierauf beruht auch das abweichende Verhalten des 2,4-Diaethyl-5-methyl-phenol-acetats VII, wo auch durch Wanderung zweier Alkyle das 2-3-Diaethyl-4-methyl-6-aceto-phenol entsteht, also auch Aethyl durch wanderndes Methyl verdrängt wird.

Auf Grund dieser hier festgestellten doppelten Alkylwanderung könnte man zu der Annahme kommen, daß die Umlagerung des Pseudocumenol-acetats sowie des homologen 2-Aethyl-4,5-dimethyl-phenol-acetats VI denselben Verlauf nimmt, d. h. daß das primär verdrängte Methyl das p-ständige Methyl an das benachbarte C-Atom schiebt und selber an seine Stelle tritt. Indessen ist dies wenig wahrscheinlich, wie ein Vergleich des Verlaufs der Verschiebungen beim Mesitol-acetat und beim 2,6-Dimethyl-4-aethyl-phenol-acetat II lehrt. Bei letzterem entsteht als Hauptprodukt, unter Abspaltung des Aethyls, das 4-Aceto vic. m-xylenol. Beim Mesitol bildet sich dagegen dasselbe Produkt, unter Austritt von Methyl, nur in ganz geringer Menge (1—2 %), wie Wieners angibt[11]); in der Hauptsache findet normale Verschiebung mit Alkyl-

11) a. a. O., S. 58.

wanderung statt. Also auch dieses Beispiel zeigt, daß p-ständiges Aethyl wesentlich leichter abgespaltet wird als Methyl an gleicher Stelle. Es ist daher wohl berechtigt, in beiden fraglichen Fällen Wanderung nur eines Methyls anzunehmen. Dies gilt auch für diejenigen Verschiebungen, bei denen die erhaltenen Oxyketone theoretisch auch durch doppelte Alkylwanderung entstanden sein könnten, nämlich im Versuch I das 2-Aethyl-3,4-dimethyl-6-aceto-phenol (9) (s. S. 11) und im Versuch IV das 2-Aceto-4,5-diaethyl-6-methyl-phenol (24) (s. S. 16). Sicheres würde sich freilich über diese Frage erst dann sagen lassen, wenn man für eine Methylgruppe ein anderes Radikal von annähernd gleicher Haftfestigkeit in den Kern einführen und den Verlauf der Umlagerung bei diesen homologen Verbindungen studieren könnte.

Im Zusammenhang mit dem eben festgestellten abweichenden Verhalten der Aethylgruppe sind noch zwei Tatsachen anzuführen, die ebenfalls die geringere Haftfestigkeit des Aethyls im Vergleich zu der des Methyls zeigen. Dies ist erstens die schon auf S. 15 näher beschriebene Abspaltung einer Aethylgruppe, die erfolgte, als man mit der Friedel-Craftsschen Reaktion in den Methyläther des 2,4-Diaethyl-5-methyl-phenols eine Acetogruppe einführen wollte. Beim analogen Versuch mit dem Methyläther des 2-Aethyl-4,5-dimethyl-phenols dagegen war keine Unregelmäßigkeit zu beobachten: man erhielt vielmehr das 2-Aethyl-4,5-dimethyl-6-aceto-phenol in recht befriedigender Ausbeute.

Zweitens wurde gänzlich unerwartet die Abspaltung einer Aethylgruppe festgestellt, als man in den 4-Aethyl-6-methyl-phenyl-methyläther (s. Schema E. auf S. 12) durch Aldehydsynthese nach Gattermann mit wasserfreier Blausäure und gasförmiger Salzsäure in ortho-Stellung eine Aldeydgruppe einführen wollte, um zum 2,6-Dimethyl-4-acthyl-phenol zu gelangen. Aus dem Reaktionsprodukt erhält man aber nach Reduktion und Verseifung as. m-Xylenol, das durch sein Benzoat und durch Analyse identifiziert wurde. In ganz geringem Maße war daneben auch der gesuchte ortho-Oxyaldehyd entstanden: als Hauptreaktion war

aber der Eintritt der Aldehydgruppe in die p-Stellung unter Abspaltung des Aethyls vor sich gegangen. Die Reaktionsbedingungen Gattermanns waren genau eingehalten worden, d. h. man hatte das Reaktionsgemisch zunächst durch eine Kältemischung stark gekühlt und erst nach etwa 6 Stunden etwas erwärmt, jedoch nicht höher als auf 40°. Der merkwürdige Reaktionsverlauf muß daher, ebenso wie der oben beschriebene unregelmäßige Verlauf der Friedel-Craftsschen Reaktion, auf die geringe Haftfestigkeit des Aethyls zurückgeführt werden.

Meines Wissens ist bisher etwas ähnliches noch nicht beobachtet worden. Vielleicht kann man indessen eine Angabe Gattermanns[12]) über eine Aldehydsynthese mit p-Kresyl-methyl-äther dahin deuten, daß bei jenem Versuch eine ähnliche Abspaltung stattgefunden hat. Gattermann erhielt nämlich neben viel ortho-Aldehyd in geringer Menge ein Nebenprodukt, das er für den Methyl-äther des 2-Methyl-5-oxy-benzaldehyds hielt. Danach wäre also die Aldehydgruppe in m-Stellung zur Methoxy-gruppe getreten, was sehr auffallend erscheint. Über dieses Nebenprodukt macht Gattermann nur die Angabe, daß er aus ihm durch Oxydation eine Säure erhielt, die ungefähr bei 192°—194° schmolz. Da nun der Methyläther der p-Oxybenzoësäure bei 184°, die freie Säure selbst bei 210° schmilzt, halte ich es für recht wahrscheinlich, daß auch hier bei der Aldehydsynthese das p-ständige Methyl abgespalten wurde, und Gattermann nichts anderes als die p-Oxy-benzoësäure bezw. deren Äther in Händen gehabt hat. Sollte eine experimentelle Nachprüfung diese Vermutung bestätigen, so läge hier ein Analogiefall zu der von mir beobachteten Abspaltung vor; nur daß die Abspaltung des Methyls in ganz unbedeutendem Maße eintritt, während die Abspaltung des Aethyls als Hauptreaktion vor sich gegangen ist. Dies wäre ein weiterer Beweis dafür, daß die Haftfestigkeit des Aethyls erheblich geringer ist als die des Methyls.

---

12) A. 357, 361 (1907).

Ein Überblick über die vorliegenden Ergebnisse führt zu dem Schluß, daß alle beobachteten Alkylwanderungen nach einer gewissen Gesetzmäßigkeit erfolgen. Allerdings läßt sich keine für alle Phenolester gültige Regel aufstellen, da eine Reihe von Faktoren mitspricht, wie z. B. die Art der verschiedenen Substituenten und ihre Anordnung im Ausgangskörper. Eine bestimmte Regel besteht höchstens für gewisse Typen; wobei ich annehme, daß die anscheinend anormale Verschiebung des 2,6-Dimethyl-4-aethyl-phenols (s. S. 13) immer dann eintreten wird, wenn Radikale von verschiedener Haftfestigkeit so angeordnet sind wie in dem erwähnten Phenol.

Bei Phenolestern vom Typus des Mesitolacetats findet bei der Friesschen Verschiebung Eintritt des Säurerests in ortho-Stellung und Alkylwanderung immer dann statt, wenn einer der ortho-Substituenten geringere oder gleiche Haftfestigkeit besitzt wie die andern Substituenten. In diesem Falle tritt das verdrängte Alkyl immer in p-Stellung zur eintretenden Acetogruppe, bezw. es begibt sich in die vic.-Stellung zu den übrigen Alkylen. Falls aber die ortho-ständigen Alkyle fester haften als das p-ständige Radikal, tritt zum größten Teil keine Alkylwanderung ein, sondern das eintretende Acyl nimmt die p-Stellung ein und drängt den p-Substituenten aus dem Molekül heraus. In geringem Maße tritt aber auch in diesem Falle das Acetyl in die ortho-Stellung unter Verdrängung des haftfesteren ortho-Substituenten. Dieser wandert dann in die p-Stellung zum Hydroxyl und verschiebt das hier befindliche, lockerer haftende Radikal in die m-Stellung.

Diese Regel gilt mit Einschränkung auch für Phenolester vom Typus des Pseudocumenol-acetats. Hier wandert, soweit der Eintritt des Acyls überhaupt Alkylverdrängung hervorruft, primär immer das dem eintretenden Säurerest benachbarte m-ständige Alkyl. Was oben in Bezug auf den ortho-Substituenten über Haftfestigkeit gesagt wurde, gilt hier sinngemäß für den m-Substituenten. Auch ist ein Eintritt des Acyls direkt in p-Stellung, unter Abspaltung des p-Substituenten, bisher nicht beobachtet worden.

Bei Dialkyl-phenolestern vom Typus des vic. m-Xylenols geht, soweit hier überhaupt Alkylwanderung stattfindet, das verdrängte Alkyl in die p-Stellung, das eintretende Acyl in die ortho-Stellung.

Die Ansicht von Wieners[13]), daß das wandernde Alkyl bei Dialkylphenolen die m-Stellung zum vorhandenen Alkyl bezw. bei 3 Substituenten die vic.-Stellung bevorzugt, ist m. E. nach in dieser Fassung nicht richtig, bezw. nicht allgemein genug. Für den Fall, daß überhaupt Ortsveränderung eines Alkyls eintritt, möchte ich folgendes annehmen: Bei Eintritt der Verschiebung wird die Hydroxylgruppe frei und übt dann ihren bekannten Einfluß auf die Eintrittsstelle der Substituenten aus. Das aus seiner ortho-Stellung verdrängte Alkyl wird also in die p-Stellung dirigiert. Diese Hinlenkung in die p-Stellung ist so stark, daß das Alkyl sogar einen weniger fest haftenden p-Substituenten zu verdrängen vermag. Daß hierbei die vic.-Stellung der Alkyle erreicht wird, ist nur sekundär und durch die Anzahl der Substituenten bedingt. Wenn die p-Stellung von einem nicht zu verdrängenden Radikal besetzt ist, dann erst begibt sich das wandernde Alkyl in die p-Stellung, bezw. in die vic. Stellung zu den übrigen Alkylen, da diese Konfiguration wahrscheinlich stabiler ist als die Nachbarstellung zur Acetogruppe.

Eine Erklärung des Reaktionsmechanismus der mit Alkylwanderung verbundenen Friesschen Verschiebung ist schwierig, zumal, wie oben bewiesen, ihr Verlauf auch von der Art der einzelnen Substituenten abhängt. Wieners[14]) vertritt die Ansicht, daß die Wanderung des Alkyls und der Eintritt des Acyls zwei unabhängig voneinander verlaufende Vorgänge sind, sodaß erst das Alkyl wandert und dann das Acyl in den Kern eintritt. Meines Erachtens wird jedoch die Wanderung des Alkyls erst durch den Eintritt der Acetogruppe veranlaßt. Man kann sich das so vorstellen, daß die Bindung des Acyls an den Sauerstoff durch das Aluminiumchlorid, vielleicht unter Bildung eines Aluminiumchlorid-

13) a. a. O., S. 26. 14) a. a. O., S. 30/31.

phenolats, nach und nach gelockert wird. Die dadurch frei werdende Affinität des Acyls sättigt sich zuerst an der in ortho-Stellung noch vorhandenen freien Restaffinität ab und greift dann allmählich die Bindung des ortho-Substituenten mit dem Kernkohlenstoff an. Diese Bindung wird schließlich so schwach, daß die Valenzen des Alkyls nicht mehr genügend abgesättigt werden. Das Alkyl sucht dann an anderer Stelle des Kerns eine Absättigung seiner Valenz zu erreichen, d. h. es tritt Alkylwanderung ein.

Diese Hypothese gibt auch eine Erklärung für die Tatsache, daß bei der Verschiebung eines Phenolacetats, das in 2,6-Stellung eine Methyl- und eine Aethylgruppe enthält, die zweite leichter bezw. als einzige verdrängt wird. Es hat sich gezeigt, daß Aethyl weniger Valenz beansprucht als Methyl. Daher wird an dem Kohlenstoffatom, an dem Aethyl haftet, mehr Restaffinität vorhanden sein, als an dem Kohlenstoffatom, das die Methylgruppe bindet. Wenn nun bei Beginn der Verschiebung das sich vom Phenolsauerstoff lösende Acyl seine freiwerdende Valenz abzusättigen sucht, wie oben angenommen, so findet es die meiste freie Valenz in der ortho-Stellung, in der sich das Aethyl befindet. Es muß also in der Hauptsache zur Verdrängung und Wanderung des Aethyls kommen, wie dies die Versuche I (s. S. 8 ff.) und IV (s. S. 15 ff.) gezeigt haben. Daß bei I daneben auch noch das ortho-ständige Methyl verdrängt worden ist, während im Falle IV nur das ortho-Aethyl gewandert ist, beruht wohl darauf, daß im ersten Versuch das p-ständige Methyl einen größeren Teil der Restaffinität für sich beansprucht als das im zweiten Fall in p-Stellung befindliche Aethyl. Bei Versuch I ist daher der Unterschied zwischen den Restaffinitäten der o,o′-Kohlenstoffatome kleiner als bei Versuch IV.

Welche Rolle das Aluminiumchlorid bei der Verschiebung und Alkylwanderung spielt, ist noch zu wenig geklärt, um bestimmte Angaben machen zu können. Wieners[15]) hat versucht, den Anteil des Aluminiumchlorids an der Reaktion formelmäßig darzustellen. Wieweit die angenommenen For-

15) a. a. O., S. 27 ff.

meln den wirklichen Verhältnissen entsprechen, läßt sich zur Zeit schwer sagen.

Beistimmen muß man meiner Ansicht nach der Annahme von Wieners[16]), daß die Friessche Verschiebung eine intramolekular verlaufende Reaktion ist, und nicht, wie Skraup[17]) meint, unter Abspaltung und Resubstitution vor sich geht. Hierfür spricht die Tatsache, daß die Friessche Verschiebung ohne größere Nebenreaktion vor sich geht und immer ein wohldefiniertes Hauptprodukt liefert. Verliefe sie unter Abspaltung und Resubstitution, so würde wohl in der Hauptsache einfach Abspaltung eines Alkyls stattfinden, wie es z. B. auch bei der angeführten Friedel-Craftsschen Synthese (s. S. 15) der Fall war. Anderenfalls würde die untersuchte Alkylwanderung auf eine Substitution in m-Stellung zum Hydroxyl hinauslaufen; eine Reaktion, die wohl kaum derartig gut verlaufen würde.

Auch auf Grund des in dieser Arbeit gefundenen neuen Materials ist es noch nicht möglich, wirklich sichere Erklärungen für den Ablauf der Friesschen Verschiebung zu geben. Dies wird wohl erst dann möglich sein, wenn es gelingt, die der Umlagerung und Wanderung vorausgehenden Zwischenprodukte zu fassen.

---

16) a. a. O., S. 28. — 17) B. 57, 2033 (1924).

Experimenteller Teil.

I. Allgemeine Methoden.

A. Acetylester.

Man ließ zu dem Phenol, das sich in einem kleinen, mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben befand, ungefähr 1¼—1½ Mol Acetylchlorid langsam zufließen. Hierbei trat in den meisten Fällen zuerst ziemlich starke Salzsäureentwicklung ein. Nach Aufhören der stürmischen Reaktion stellte man das Gemisch etwa 1½ Stunden auf ein siedendes Wasserbad. Durch Abstellen der Kühlung ließ man dann den Ueberschuß an Acetylchlorid entweichen und destillierte den Ester nach Umgießen aus einem gewöhnlichen Destillierkolben. Man erhielt auf diese Art den Ester stets rein. Die Ausbeuten wechselten zwischen 85 % und 95 % d. Th.

B. Friessche Verschiebung[18]).

1. Verschiebung in ortho-Stellung.

In einem geräumigen Rundkolben aus Jenaer Glas versetzte man den Ester unter guter Kühlung mit der 1½-fachen Gewichtsmenge fein gepulverten Aluminiumchlorids. Dann brachte man den mit einem Steigrohr versehenen Kolben in ein vorher auf 130°—140° angeheiztes Ölbad. Sofort kam unter sehr heftiger Salzsäureabspaltung und Aufblähen der Masse die Reaktion in Gang. Teilweise setzte sie schon vorher ein; doch war dies ohne Einfluß auf die Ausbeute. Das Gemisch wurde so lange auf die angegebene Temperatur erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung fast ganz aufgehört hatte, und eine Probe vollständig alkalilöslich war. Oft waren die entstandenen Oxyketone sehr schwer in Alkali löslich, sodaß das Ende der Reaktion nicht gut zu erkennen war. In solchen

18) B. 41, 4273 (1908).

Fällen genügte es stets, ungefähr 7 Stunden zu erhitzen; die Verschiebung war nach dieser Zeit immer beendet. Um ein Festhaften des Reaktionsprodukts an den Kolbenwänden zu verhüten, wurde der Kolben schroff abgekühlt, sodaß der Inhalt spröde wurde und sich meistens gut loslösen ließ. Das harte Reaktionsprodukt wurde pulverisiert und mit Eis und konz. Salzsäure zersetzt. Die Zersetzung nahm man zweckmäßig in demselben Kolben vor, mit dem die Wasserdampfdestillation gemacht werden sollte. Wenn sich Teile des Reaktionsprodukts nicht von den Kolbenwänden ablösen ließen, konnte man sie auch im Reaktionskolben selbst zersetzen. Allerdings mußte hierbei für gute Kühlung von außen gesorgt werden, da sich das Gemisch bei der Zersetzung erheblich erhitzte. Nach der Zersetzung trennte man ortho- und para-Produkt durch Wasserdampfdestillation. Die flüchtigen ortho-Produkte waren meistens nach einmaliger Vakuum-Destillation rein. Sie gaben alle in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine je nach der Konzentration tief blaue bis violette Färbung und lösten sich in Alkali mit gelber Farbe, soweit sie nicht schwer lösliche Alkalisalze bildeten. Wo nichts anderes bemerkt, wurde die Friessche Verschiebung immer nach dieser Arbeitsweise ausgeführt.

Etwa nebenher entstandenes, nicht flüchtiges p-Produkt blieb im Destillationskolben zurück und kristallisierte beim Erkalten der filtrierten Lösung aus.

2. Verschiebung in para-Stellung.

Um möglichst große Ausbeute an p-Produkt zu erzielen, brachte man den Ester in eine Kältemischung und gab wieder die 1½ fache Menge Aluminiumchlorid hinzu, und zwar in kleinen Portionen, um jede sichtbare Reaktion zu vermeiden. Das Reaktionsgemisch nahm eine harte, glasige Beschaffenheit an, die auf Bildung von Doppelverbindungen zurückzuführen war. Das Gemisch blieb, mit Steigrohr und Chlorcalciumrohr versehen, über Nacht stehen und wurde am nächsten Tage so langsam im Ölbad erhitzt, daß die Temperatur erst im Verlauf von 1½—2 Stunden auf 100°—120° stieg. Diese Temperatur wurde bis zur Beendigung der Reaktion

eingehalten; wobei hauptsächlich ein Überschreiten zu vermeiden war, da dies die Bildung von ortho-Keton begünstigte. Die Aufarbeitung war dieselbe wie oben beschrieben. Um Wiederholungen zu vermeiden, wird im speziellen Teil für diese Arbeitsweise die Bezeichnung „Friessche Verschiebung unter milden Bedingungen" gebraucht werden.

Die Ausbeuten waren bei beiden Methoden recht gut.

C. Reduktion nach Clemmensen[19]).

Zur Ausführung der Reduktion ließ man die 5-fache Gewichtsmenge Zink, bezogen auf das Keton, in einem geräumigen Rundkolben aus Jenaer Glas 2—3 Stunden, mit einer 5%igen Sublimatlösung bedeckt, stehen. Man goß dann die Sublimatlösung ab und gab, ohne auszuwaschen, das Keton und die 20 fache Menge konzentrierte Salzsäure (1 : 1) in den Kolben. Dieses Gemisch wurde dann auf dem Drahtnetz mit großer Flamme so kräftig unter Rückfluß erhitzt, daß der Kolbeninhalt durch die Wasserstoffentwicklung tüchtig durcheinander gewirbelt wurde. Zum Ersatz der verbrauchten Salzsäure goß man des öfteren konzentrierte Säure durch den Kühler nach. Die Reduktion war beendet, wenn sich das in der Flüssigkeit schwimmende Öl nicht weiter aufhellte. Da dieser Punkt oft schlecht zu erkennen war, ließ man jede Reduktion mindestens 12 Stunden in Gang. Die Ausbeute war meistens recht gut.

D. Oxime.

Sie wurden nach der von Auwers[20]) angegebenen Arbeitsweise dargestellt. Man gab zu der alkoholischen Lösung des Ketons 1¼—2½ Mol Hydroxyl-amin-chlorid und 4—6 Mol Ätznatron, beide in konz.-wässriger Lösung. Das Gemisch blieb mehrere Tage bei Zimmertemperatur oder auch gelindem Erwärmen stehen, bis zwei in größerem Abstand durch Neutralisieren mit Essigsäure erhaltenen Proben den gleichen Schmelzpunkt zeigten. Dann wurde die gesamte Menge mit verdünnter Essigsäure neutralisiert und das gebildete Oxim abfiltriert. Wenn das Oxim ölig ausfiel, neu-

19) B. 46, 1837 (1913). — 20) B. 22, 606 (1889).

tralisierte man nach 4—6 tägigem Stehen; oft gelang es, durch Verreiben mit geeigneten Lösungsmitteln doch noch ein festes Produkt zu erhalten. Sonst wurde die Spaltung bezw. Umlagerung mit dem öligen Oxim vorgenommen.

Die Umlagerungsfähigkeit der Oxime wurde nach der von Auwers und seinen Mitarbeitern [21]) angewandten Methode durch 1½—2 stündiges Kochen mit der 20 fachen Menge Salzsäure (1 : 1) geprüft.

E. Semicarbazone.

Sie entstanden leicht, wenn man die alkoholische Lösung des Ketons mit einer konz.-wässrigen Lösung von 1¼—1½ Mol Semicarbazid-chlorhydrat und der diesem äquivalenten Menge Natriumacetat versetzte. Das Gemisch blieb bei Zimmertemperatur oder auch Erwärmen auf 30°—40° einige Tage stehen, hierbei schied sich das Semicarbazon aus.

Doch ging man von der Darsetllung dieser Substanzen ab, da bei ortho-Oxyketonen in nicht unbeträchtlicher Menge regelmäßig alkaliunlösliche gelbgefärbte Nebenprodukte entstanden. Die Konstitution dieser Verbindungen ist noch nicht aufgeklärt.

F. Phenyl-urethane.

Man gab zur absolut-ätherischen Lösung des Phenols 1—1¼ Mol Phenyl-isocyanat und ein kleines Körnchen Natriummetall. Das Ganze wurde unter Rückfluß erwärmt. Hierbei schied sich teils das in Äther schwer lösliche Urethan aus, teils erhielt man es durch Verdunsten des Äthers.

G. Abspaltung der Acetogruppe.

Hierfür hatte Wieners [22]) mit gutem Erfolg die von Klages [23]) angegebene Methode angewandt, das Keton mit der 10 fachen Menge 84%iger ortho-Phosphorsäure zu erhitzen. Überraschenderweise erhielt man bei Oxyketonen mit mehreren Aethylgruppen im Kern nicht so gute Resultate. Man fand aber Ersatz in einer von Stoermer [24]) zur Ver-

21) B. 58, 36 (1925).

22) a. a. O., S. 37. — 23) B. 32, 1555 (1899). — 24) B. 41, 321 (1908).

seifung von Phenoläthern angegebenen Methode. Hiernach wurde das Oxyketon in der 6—8 fachen Menge Eisessig gelöst und so viel 48%ige Bromwasserstoffsäure zugesetzt, daß das Keton gerade noch in Lösung blieb. Nach 6—8 stündigem gelindem Erhitzen unter Rückfluß war die Abspaltung meistens beendet. Nach Verdünnen mit Wasser wurde mit fester Soda neutralisiert, das entstehende Phenol ausgeäthert und mit Bisulfit etwas unverändertes Keton entfernt.

G 1. Verseifung von Phenoläthern.

Die Arbeitsweise und die Mengenverhältnisse waren dieselben wie oben. Doch wurde nach der Neutralisation in diesem Falle das entstandene Phenol mit Petroläther extrahiert und mit Claisenscher Lauge[25]) behandelt, um es von unverseiftem Äther zu trennen. Aus der Lauge erhielt man durch Ansäuern und Ausschütteln mit Petroläther das freie Phenol.

Die Ausbeute war in beiden Fällen gut, doch durfte man nicht zu stark erhitzen, da sonst Verharzung eintrat. Auch war es zweckmäßig, einen Kolben mit eingeschliffenem Kühlrohr zu verwenden, da Korkstopfen stark angegriffen wurden und dadurch das Reaktionsgemisch nicht unerheblich verunreinigten.

H. p-Nitro-phenylhydrazone[26]).

Sie bildeten sich gut, wenn man zu der alkoholischen Ketonlösung eine alkoholisch-wässrige Lösung eines kleinen Überschusses von salzsaurem p-Nitro-phenylhydrazin gab. Die p-Nitro-phenylhydrazone schieden sich meistens nach kurzem Stehen ab und wurden aus Alkohol umkristallisiert.

25) A. 418, 96 (1919). Anm. — 26) Bamberger, B. 32, 1806 (1899).

Spezieller Teil.

A. Versuche mit Trialkyl-penolen.

I. 2-Aethyl-4,6-dimethyl-phenol (I auf S. 8).

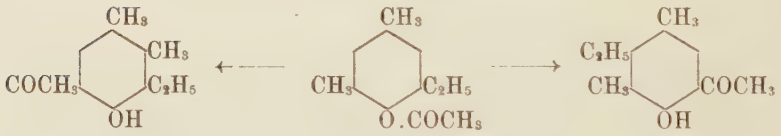
Man erhielt dieses Phenol aus dem 2-Aceto-4,6-dimethyl-phenol durch Reduktion nach Clemmensen. Das entstandene Phenol, ein Öl, siedete, wie Wieners angegeben hatte, bei 228°—229°.

0,1326 g Sbst.: 0,3871 g CO_2; 0,1129 g H_2O.
$C_{10}H_{14}O$. Ber.: C 80,0; H 9,3. Gef.: C 79,6; H 9,5.

Die Acetylierung ergab aus 29 g Phenol 30 g des farblosen Esters. K. P. 242°.

0,0952 g Sbst.: 0,2621 g CO_2; 0,0731 g H_2O.
$C_{12}H_{16}O_2$. Ber.: C 75,0; H 8,4. Gef.: C 75,1; H 8,6.

Friessche Verschiebung.



b a

Die Friessche Verschiebung dauerte 7 Stdn. und ergab bei der Aufarbeitung ein hellgelbes, mit Wasserdampf flüchtiges Öl. Tiefe Blaufärbung mit Eisenchlorid. In Alkali mit gelber Farbe löslich. K. $P._{12}$ 144°—146°. Ausb. 70 % d. Th.

0,0968 g Sbst.: 0,2662 g CO_2; 0,0740 g H_2O.
$C_{12}H_{16}O_2$. Ber.: C 75,0; H 8,4. Gef.: C 75,0; H 8,6.

Das Verschiebungsprodukt erwies sich als ein Gemisch der beiden Isomeren a und b, deren Oxime durch fraktioniertes Ausspritzen mit Wasser aus der methyl-alkoholischen Lösung getrennt wurden.

1. Oxim vom F. P. 157°—158°.

Das zugehörige Oxketon entspricht der Formel a. Das Oxim ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich. Feine verfilzte Nadeln aus Methylalkohol.

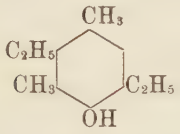
0,0847 g Sbst.: 5,3 ccm N (747 mm 23°).
$C_{12}H_{17}O_2N$. Ber.: N 6,8. Gef.: N 6,9.

Die Spaltung des Oxims lieferte keine Base. Es wurde nur das 2-Aceto-4.6-dimethyl-5-aethyl-phenol a zurückgebildet. K. $P._{11}$ 153°—155°. Es wurde fest und kristallisierte aus Petroläther in feinen weißen Nädelchen vom F. P. 52°—53°. In Alkali mit gelber Farbe mittel-löslich. Tiefe Blaufärbung mit Eisenchlorid.

0,0975 g Sbst.: 0,2682 g CO_2; 0,0740 g H_2O.
$C_{12}H_{16}O_2$. Ber.: C 75,0; H 8,4. Gef.: C 75,0; H 8,5.

Es bildete das Oxim vom F. P. 157°—158° in ausgezeichneter Reinheit zurück.

Das p-Nitro-phenylhydrazon ist in Alkohol ziemlich schwer löslich. Gelbe Nädelchen vom F. P. 211°—214°.



2,5-Diaethyl-4,6-dimethyl-phenol.

4,5 obigen Oxyketons wurden nach Clemmensen reduziert. Man erhielt 3 g = 72 % d. Th. des entsprechenden Phenols. K. P. 250°—252°. Es erstarrt bald und wird aus Petroläther vom K. P. 30°—50° umkristallisiert. Feine weiße Nädelchen vom F. P. 59°—60,5°. In Alkali farblos löslich. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid. In fast allen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,0858 g Sbst.: 0,2534 g CO_2; 0,0779 g H_2O.
$C_{12}H_{18}O$. Ber.: C 80,8; H 10,2. Gef.: C 80,6; H 10,2.

2. Oxim vom F. P. 115°—116°.

Das zugehörige Oxyketon hat die Formel b. Es gelang aber nicht, das Oxim ganz von dem Isomeren zu trennen, obiger Schmelzpunkt ist daher nicht ganz sicher. Feine Nädelchen aus Methylalkohol.

0,0674 g Sbst.: 4,1 ccm N (18° 747 mm).
$C_{12}H_{17}O_2N$. Ber.: N 6,8. Gef.: N 6,9.

Die Spaltung des Oxims ergab ebenfalls keine Base, sondern nur ein Gemisch der Ketone a und b, allerdings überwiegend b, das in Alkali mit gelber Farbe löslich ist und eine tiefe Blaufärbung mit Eisenchlorid gibt. Gelbes Öl. K. P.$_{12}$ 146° bis 148°.

Zur Identifizierung verwandelte man das Ketongemisch in die p-Nitro-phenyl-hydrazone. Man erhielt neben dem schon bekannten Derivat vom F. P. 211°—214° auch das dem Isomeren b entsprechende p-Nitro-phenyl-hydrazon vom F. P. 179°—183°, dessen Konstitution durch Mischschmelzpunkt bewiesen wurde. Rotgelbe, verfilzte Nädelchen aus Methylalkohol.

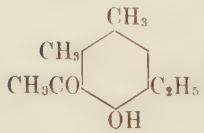
Die Reduktion des aus dem Oxim entstandenen Gemischs von Oxyketonen lieferte ein Gemisch der Phenole vom F. P. 47°—48° (s. S. 42) und vom F. P. 59°—60,5°, die nicht zu trennen waren.

Ein Spaltungsversuch mit dem rohen, nicht gereinigten Gemisch der beiden Oxime ergab ebenfalls keine Base, so daß andere Formeln als a und b für die Verschiebungsprodukte nicht in Frage kommen.

Aufbau des 2,6 Diaethyl-4,5-dimethylphenols.

24 g des 2-Aethyl-4,5-dimethyl-phenols vom F. P. 51° [27]) wurden in 125 g 2n-Natronlauge gelöst und in einer Stöpselflasche unter kräftigem Schütteln allmählich mit 18 g Dimethylsulfat versetzt. Nach Umgießen in einen Rundkolben erwärmte man das Gemisch noch 1 Std. auf dem Wasserbad, nahm den ölig abgeschiedenen 2-Aethyl-4,5-dimethyl-phenylmethyläther in Äther auf und rektifizierte das Produkt. Wasserhelles Öl vom K. P. 218°—220°. Ausb. 80 % d. Th.

0,1251 g Sbst.: 0,3682 g CO_2; 0,1090 g H_2O.
$C_{11}H_{16}O$. Ber.: C 80,4; H 9,8. Gef.: C 80,3; H 9,8.



6-Aceto-2-aethyl-4,5-dimethyl-phenol.

27) A. 447, 177 (1926).

20 g des oben erhaltenen Äthers löste man in 80 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff, fügte 1¼ Mol Acetylchlorid hinzu und kühlte das Ganze gut. Zu diesem Gemisch, das sich in einem mit Rückflußkühler versehenen 500 ccm Kolben befand, wurden in einer Portion 2 Mol feingepulvertes Aluminiumchlorid gegeben. Da hierbei unter starker Salzsäureabspaltung eine sehr heftige Reaktion eintritt, achte man darauf, daß der Kühler sofort nach Zugabe des Aluminiumchlorids aufgesetzt wird. Nach Beendigung der ersten stürmischen Umsetzung wurde das Gemisch gelinde bis zum Sieden des Schwefelkohlenstoffs auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 8 Stunden hatte die Salzsäureentwicklung fast ganz aufgehört. Der Schwefelkohlenstoff wurde dann abdestilliert und das Reaktionsprodukt, eine rötlich-gelbe, zähe aber klare Masse mit Eis und konz. Salzsäure zersetzt. Bei der nachfolgenden Wasserdampfdestillation ging das entstandene Produkt als gelbes Öl über; Bildung eines nicht flüchtigen Körpers wurde nicht beobachtet. Da man annahm, daß durch die doppelte Menge Aluminiumchlorid zum mindesten ein Teil des Äthers verseift worden war, wurde das übergegangene Öl in Petroläther aufgenommen und mit Claisenscher Lauge durchgeschüttelt. Der größte Teil war alkalilöslich.

Aus dem Petroläther erhielt man in der Hauptsache unverändertes Ausgansmaterial zurück. Daneben geringe Mengen eines Öles vom K. P. $_{12}$ 130°—132°, das aber nicht näher untersucht wurde.

Aus der Lauge erhielt man durch Ansäuern und Ausschütteln mit Petroläther das gesuchte 2-Aethyl-4,5-dimethyl-6-aceto-phenol. Gelbes Öl vom K. P.$_{12}$ 143°—145°. Tiefe Blaufärbung mit Eisenchlorid. In Alkali mit gelber Farbe leicht löslich. Ausb. 50 % d. Th. Reinprodukt.

0,1246 g Sbst.: 0,3435 g CO_2; 0,0974 g H_2O.
$C_{12}H_{16}O_2$. Ber.: C 75,0; H 8,4. Gef.: C 75,2; H 8,7.

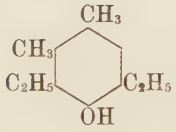
Das Oxim bildete sich leicht. Aus Methylalkohol feine weiße Nädelchen. F. P. 152°—153°.

0,0356 g Sbst.: 2,05 ccm N (18° 759 mm).
$C_{12}H_{17}O_2N$. Ber.: N 6,8; Gef.: N 6,6.

Das p-Nitro-phenylhydrazon bildete sich ziemlich schwer. Gelbe flache Blättchen. In Alkohol sehr schwer löslich F. P. 247°—248°.

0,0310 g Sbst.: 3,55 ccm N (18° 739 mm).
$C_{18}H_{21}O_3N_3$. Ber.: N 12,9. Gef.: N 13,2.

Aus 1 g des Oxyketons wurde die Acetogruppe durch Kochen mit Bromwasserstoff und Eisessig abgespalten. Man erhält einen Körper, der, auf Ton abgepreßt, bei 49°—50° schmilzt. Der Schmelzpunkt eines Gemischs mit dem 2-Aethyl-4,5-dimethyl-phenol vom F. P. 51° zeigt keine Depression. Der Eintritt des Acetyls in den Kern hat also die Stellung der anderen Substituenten nicht verändert.

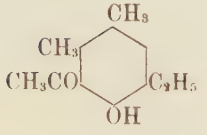


2.6-Diaethyl-4.5-dimethyl-phenol.

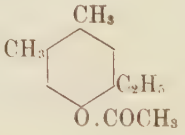
Aus 6,5 g Oxyketon erhielt man durch Reduktion nach Clemmensen 4 g des Phenols, das als farbloses Öl bei 246°—248° übergeht. Es erstarrt bald und kristallisiert aus Petroläther in feinen weißen verfilzten Nadeln vom F. P. 47°—48°. In Alkali farblos löslich. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid.

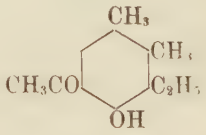
0,0948 g Sbst.: 0,2816 g CO_2; 0,0885 g H_2O.
$C_{12}H_{18}O$. Ber.: 80,8; H 10,2. Gef.: C 81,0; H 10,2.

Friessche Verschiebung beim 2-Aethyl-4,5-dimethyl-phenol-acetat (VI. S. 8).



c





d

Der Essigester des 2-Aethyl-4,5-dimethyl-phenols ist ein farbloses Öl vom K. P. 247°—249°.

0,1187 g Sbst.: 0,3250 g CO_2; 0,0908 g H_2O.
$C_{12}H_{16}O_2$. Ber.: C 75,0; H 8,4. Gef.: C 74,7; H 8,6.

7 g Ester wurden der Friesschen Verschiebung unterworfen. Die Reaktion war nach 6½ Stunden beendet. Das entstandene Produkt war ein mit Wasserdampf flüchtiges gelbes Öl vom K. P.$_{12}$ 145°—147° (unscharf). Es war ein Gemisch der Isomeren c und d, von denen c in größerer Menge entstanden war. Gesamtausbeute: 5 g. Tiefe Blaufärbung mit Eisenchlorid. In Alkali mit gelber Farbe schwer löslich.

0,1109 g Sbst.: 0,3037 g CO_2; 0,0800 g H_2O.
$C_{12}H_{16}O_2$. Ber.: C 75,0; H 8,4. Gef.: C 74,7; H 8,1.

Die beiden Isomeren c und d waren durch Destillation nicht voneinander zu trennen. Das Gemisch der p-Nitro-phenylhydrazone bildete sich leicht. Durch fraktionierte Kristallisation erhielt man folgende Produkte:

I. p-Nitro-phenylhydrazon vom F. P. 247°—250°. In Alkohol schwer löslich; gelbe kleine Täfelchen. Durch Mischschmelzpunkt mit dem bekannten p-Nitro-phenylhydrazon des 2-Aethyl-4,5-dimethyl-6-aceto-phenols vom F. P. 247° bis 248° (s. S. 42) identifiziert. Dem zugehörigen Oxyketon kommt demnach Formel c zu.

II. p-Nitro-phenylhydrazon vom F. P. 183°. Rotgelber Körper, leicht in Alkohol löslich. Aus der unten angeführten Tatsache, daß das Gemisch der Oxyketone c und d bei der Reduktion dasselbe Phenol bildet, ergibt sich, daß dieses Hydrazon sich vom Oxyketon d ableiten muß. Dieselbe Formel kommt daher auch dem zu dem p-Nitro-phenylhydrazon vom F. P. 179°—183° gehörenden Oxyketon (s. S. 40) zu, denn der Mischschmelzpunkt beider Derivate zeigt keine Depression.

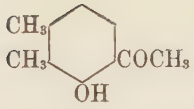
1,5 g des Oxyketongemischs ergaben bei der Reduktion nach Clemmensen das 2,6-Diaethyl-4,5-dimethyl-phenol vom F. P. 47°—48° (s. S. 42).

Synthese des 2,4-Diaethyl-5,6-dimethylphenols.

Aus dem vic. ortho-Xylidin erhielt man nach der von Wieners[28]) angegebenen Arbeitsweise das vic. ortho-Xylenol, dessen Acetylester ein farbloses Öl ist. K. P. 226°—228°.

0,1049 g Sbst.: 0,2802 g CO_2; 0,0680 g H_2O.
$C_{10}H_{12}O_2$. Ber.: C 73,1; H 7,4. Gef.: C 72,8; H 7,3.

28) a. a. O., S. 52.



2-Aceto-5,6-dimethyl-phenol.

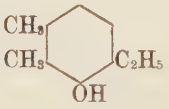
12 g Ester wurden unter milden Bedingungen mit Aluminiumchlorid behandelt. Trotz dieser vorsichtigen Arbeitsweise hatte sich fast nur das ortho-Derivat, das 2-Aceto-5,6-dimethyl-phenol, gebildet. Es ist ein hellgelbes, mit Wasserdampf flüchtiges Öl vom K. $P._{12}$ 122°—124°. Tiefe Blauviolettfärbung mit Eisenchlorid. In Alkali mit gelber Farbe löslich. Schwer lösliches Alkalisalz. Ausbeute: 7 g = 60 % d. Th.

0,1470 g Sbst.: 0,3949 g CO_2; 0,0986 g H_2O.
$C_{10}H_{12}O_2$. Ber.: C 73,1; H 7,4. Gef.: C 73,3; H 7,5.

Das in geringer Menge entstandene p-Produkt schmolz roh bei 107°—110°. Es wurde nicht näher untersucht.

Das p-Nitro-phenylhydrazon des ortho-Derivats entsteht leicht. Feine rote Nädelchen aus Alkohol. F. P. 214°—217°.

Durch Abspaltung der Acetogruppe mit Bromwasserstoff und Eisessig erhielt man das vic. o-Xylenol zurück, das durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. F. P. 75°.



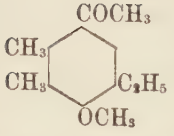
2-Aethyl-5,6-dimethyl-phenol.

6 g Oxyketon lieferten bei der Reduktion nach Clemmensen 3,5 g des Phenols vom K. P. 230°—232°. Dieses Phenol erstarrt und kristallisiert aus Petroläther in feinen verfilzten Nädelchen vom F. P. 52°—54°. In Alkali farblos löslich, keine Farbreaktion mit Eisenchlorid.

0,1224 g Sbst.: 0,3583 g CO_2; 0,1040 g H_2O.
$C_{10}H_{14}O$. Ber.: C 80,0; H 9,4. Gef.: C 79,8; H 9,5.

Der aus diesem Phenol in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat erhaltene Methyläther ist ein farbloses Öl. K. P. 216°—218°.

0,1136 g Sbst.: 0,3342 g CO_2; 0,0988 g H_2O.
$C_{11}H_{16}O$. Ber.: C 80,4; H 9,8. Gef.: C 80,2; H 9,7.



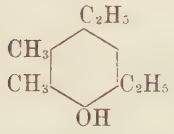
2-Aethyl-4-aceto-5,6-dimethyl-phenyl-methyläther.

Aus 6 g des oben erhaltenen Äthers erhielt man nach Friedel-Crafts mit 5 g Acetylchlorid und 10 g Aluminiumchlorid in 30 ccm Schwefelkohlenstoff nach der auf S. 41 beschriebenen Arbeitsweise 3,2 g des gewünschten Äthers. Er ist ein mit Wasserdampf flüchtiges, farbloses Öl vom K. P.$_{12}$ 138°—140°.

0,1195 g Sbst.: 0,3306 g CO_2; 0,0911 g H_2O.
$C_{13}H_{18}O_2$. Ber.: C 75,7; H 8,8. Gef.: C 75,5; H 8,5.

Aus 3 g dieser Verbindung erhielt man durch Reduktion nach Clemmensen 1,3 g = 50 % d. Th. des 2,4-Diaethyl-5,6-dimethyl-phenyl-methyl-äthers. Farbloses Öl. K. P. 234° bis 236°.

0,1088 g Sbst.: 0,3228 g CO_2; 0,1020 g H_2O.
$C_{13}H_{20}O$. Ber.: C 81,2; H 10,5. Gef.: C 80,9; H 10,5.



2,4-Diaethyl-5,6-dimethyl-phenol.

Es wurde durch Verseifung aus 1 g Äther mittels Bromwasserstoff und Eisessig in einer Ausbeute von 0,5 g erhalten. Die Verseifung war nach 1½ Stunde beendet. Farbloses Öl, das auch in Kältemischung nicht erstarrt. In Alkali farblos löslich. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid. K. P. 244°—246°.

0,1288 g Sbst.: 0,3810 g CO_2; 0,1153 g H_2O.
$C_{12}H_{18}O$. Ber.: C 80,8; H 10,2. Gef.: C 80,6; H 10,0.

II. 2,6-Dimethyl-4-aethylphenol (II auf S. 8).

Der erste Versuch, das Ausgangsmaterial aus dem Methyläther des 4-Aethyl-6-methyl-phenols durch Aldehydsynthese nach Gattermann[29]) mittels wasserfreier Blausäure und gasförmiger Salzsäure und darauffolgende Reduktion

29) A. 357, 313 (1907).

und Verseifung zu erhalten, gelang nicht. Näheres über den unerwarteten Verlauf dieser Synthese s. S. 27.

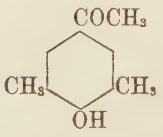
Der hierbei in 3%iger Ausbeute entstandene 1-Oxy-4-aethyl-6-methyl-benzaldehyd ist ein gelbes Öl vom K. P.$_{12}$ 120°—122°. Tiefblaue Färbung mit Eisenchlorid. In Alkali mit lebhaft gelber Farbe leicht löslich.

0,1222 g Sbst.: 0,3280 g CO_2; 0,0790 g H_2O.
$C_{10}H_{12}O_2$. Ber.: C 73,1; H 7,4. Gef.: C 73,2; H 7,2.

Das p-Nitro-phenyl-hydrazon bildet sich leicht. Aus Alkohol kleine verwachsene rote Prismen. F. P. 167°—169°.

Man ging dann vom vic. m-Xylenol aus. Man erhielt aus 7 g dieses Phenols durch Acetylierung 8,5 g Ester. Er ist ein farbloses Öl vom K. P. 214°—216°.

0,1455 g Sbst.: 0,3888 g CO_2; 0,0951 g H_2O.
$C_{10}H_{12}O_2$. Ber.: C 73,1; H 7,4. Gef.: C 72,9; H 7,3.



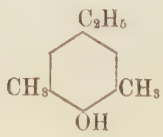
2.6-Dimethyl-4-aceto-phenol.

8 g Ester wurden unter milden Bedingungen nach Fries behandelt. Die Reaktion setzte ziemlich träge ein und war nach 6 Stunden beendet. Bei der Wasserdampfdestillation ging nur ganz wenig Öl über, das sich als durch Verseifung entstandenes Ausgangsmaterial erwies.

Das Hauptprodukt blieb fest im Kolben zurück. Es ist das 2,6-Dimethyl-4-aceto-phenol. Flache weiße Täfelchen aus Alkohol. F. P. 150°—151,5°. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid. Schwer lösliches Alkalisalz. Ausbeute: 6,5 g.

0,1204 g Sbst.: 0,3226 g CO_2; 0,0780 g H_2O.
$C_{10}H_{12}O_2$. Ber.: C 73,1; H 7,4. Gef.: C 73,1; H 7,3.

Beim Kochen mit Bromwasserstoff und Eisessig gewann man durch Abspaltung der Acetogruppe das vic. m-Xylenol vom F. P. 47° zurück.



2.6-Dimethyl-4-aethyl-phenol.

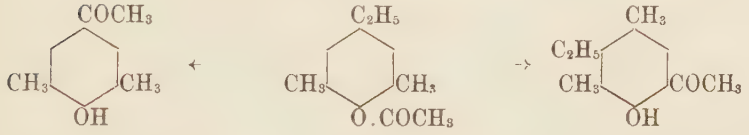
Aus 6 g Oxyketon erhielt man durch Reduktion 2,5 g des Phenols vom K. P. 228°—230°. Es erstarrt nach kurzem Stehen und kristallisiert aus Petroläther in feinen weißen Nadeln. F. P. 35°—36,5°. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid. In Alkali farblos löslich.

0,0342 g Sbst.: 0,1001 g CO_2; 0,0280 g H_2O.
$C_{10}H_{14}O$. Ber.: C 80,0; H 9,4. Gef.: C 79,8; H 9,2.

Der Acetylester dieses Phenols ist ein farbloses Öl. K. P. 245°—247°.

0,1210 g Sbst.: 0,3318 g CO_2; 0,0918 g H_2O.
$C_{12}H_{16}O_2$. Ber.: C 75,0; H 8,4. Gef.: C 74,8; H 8,5.

Friessche Verschiebung:



2 g Ester wurden nach Fries behandelt. Bei der Verschiebung, die nach 5 Stunden beendet war, entstanden zwei Körper, die wahrscheinlich wegen der geringen Menge beide mit Wasserdampf übergingen. Nach der Reinigung durch Vakuumdestillation erstarrte ein Teil des erhaltenen Produkts. Es wurde abgesaugt und schmolz roh bei 139°—140°, nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 148°—151°. Durch Mischschmelzpunkt erweist es sich als identisch mit dem oben (S. 46) aufgebauten 2,6-Dimethyl-4-aceto-phenol. Bei der Friesschen Verschiebung ist also das p-ständige Aethyl durch das Acetyl aus dem Molekül verdrängt worden. Ausbeute: ungefähr 50 % d. Th.

Das von der Hauptmenge des p-Produkts befreite Öl, das alle Eigenschaften eines ortho-Oxyketons zeigte, wurde zur Reinigung nochmals mit Wasserdampf destilliert. Es siedet dann bei 145°—147° unter 12 mm Druck. Nach längerem Stehen erstarrt es zu büscheligen Nadeln, die, auf Ton abgepreßt, bei 48°—50° schmelzen. Eine Mischprobe mit dem bekannten 2-Aceto-4,6-dimethyl-5-aethylphenol vom F. P. 52° bis 53° (s. S. 39) schmilzt bei 48°—52°. Es tritt also keine De-

pression ein. Beide Körper sind identisch. Hier ist also bei der Friesschen Verschiebung eine Wanderung von 2 Alkylen eingetreten; allerdings beträgt die Ausbeute an diesem Produkt nur etwa 20 %.

III. 2,6-Diaethyl-4-methyl-phenol (III S. 8).

Das Phenol wurde aus dem 2-Aceto-4-methyl-6-aethyl-phenol vom K. P.$_{12}$ 130°—132° (Wieners K. P.$_{30}$ 153°)[30]) durch Reduktion nach Clemmensen erhalten und war anfangs ein farbloses Öl vom K. P. 229°—230°. Es erstarrt schnell zu einer weißen Kristallmasse. Feine Nadeln aus Petroläther. F. P. 49°. In Alkali farblos löslich. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid.

0,0896 g Sbst.: 0,2639 g CO_2; 0,0797 g H_2O.
$C_{11}H_{16}O$. Ber.: C 80,5; H 9,8. Gef.: C 80,3; H 10,0.

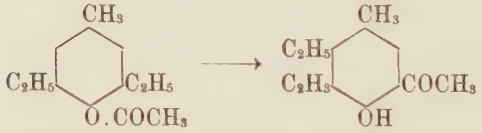
Das Benzoat wurde nach Schotten-Baumann leicht erhalten. Große weiße Kristalle aus Alkohol. F. P. 103°—103,5°.

0,0874 g Sbst.: 0,2576 g CO_2; 0,0582 g H_2O.
$C_{18}H_{20}O_2$. Ber.: C 80,6; H 7,5. Gef.: C 80,4; H 7,5.

Der Acetylester ist ein schwach-gelbes Öl. K. P. 242°—243°. Ausbeute: 82 % d. Th.

0,1061 g Sbst.: 0,2973 g CO_2; 0,0862 g H_2O.
$C_{13}H_{18}O_2$. Ber.: C 75,7; H 8,8. Gef.: C 75,5; H 9,1.

Friessche Verschiebung.



37 g Ester wurden nach Fries behandelt. Nach 5 Stunden war die Reaktion beendet und man erhielt ein mit Wasserdampf flüchtiges gelbes Öl, das 2-Aceto-4-methyl-5,6-diaethyl-phenol. K. P.$_{12}$ 136°—137°. In Alkali mit gelber Farbe schwer löslich. Schwerlösliches Alkalisalz. Tiefe Blaufärbung mit Eisenchlorid. Ausbeute 60 % d. Th.

30) a. a. O., S. 63.

0,1082 g Sbst.: 0,3016 g CO_2; 0,0870 g H_2O.
$C_{13}H_{18}O_2$. Ber.: C 75,7; H 8,8. Gef.: C 76,0; H 9,0.

Das Semicarbazon bildet sich schnell. Es kristallisiert aus Alkohol, indem es sich ziemlich schwer löst, in feinen Nädelchen. F. P. 228°.

0,0856 g Sbst.: 12,5 ccm N (19° 741 mm).
$C_{14}H_{21}O_2N_3$. Ber.: N 16,0. Gef.: N 16,3.

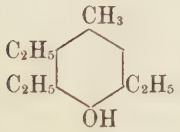
Das Oxim bildete sich schlecht und wurde nach 3 tägigem Stehen in öliger Form erhalten. Nach mehrmaligem Verreiben mit Benzol konnte es aus Ligroin (K. P. 60°—70°) umkristallisiert werden. Infolge zu geringer Substanzmenge erhielt man es nicht ganz rein. Der zuletzt beobachtete Schmelzpunkt lag bei 108°—109°.

0,0676 g Sbst.: 4,1 ccm N (24° 747 mm).
$C_{13}H_{19}O_2N$. Ber.: N 6,3. Gef.: N 6,6.

Die Spaltung des Oxims ergab keine Base, sondern nur das ursprüngliche Oxyketon, das durch sein p-Nitro-phenyl-hydrazon identifiziert wurde.

Das p-Nitro-phenyl-hydrazon bildete sich leicht. Es ist in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich; mäßig in Alkohol und in Eisessig. Derbe gelb-rote Kristalle aus Alkohol. F. P. 252°—254°.

0,0270 g Sbst.: 3,0 ccm N (18° 733 mm).
$C_{19}H_{23}O_3N_3$. Ber.: N 12,3. Gef.: N 12,6.

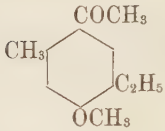


2,5,6-Triaethyl-4-methyl-phenol.

Aus 2,5 g Oxyketon erhielt man durch Reduktion nach Clemmensen 1,5 g des Phenols vom K. P. 242°—244°. Schwachgelbes Öl, in Alkali schwer löslich. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid.

0,1015 g Sbst.: 0,3009 g CO_2; 0,0960 g H_2O.
$C_{13}H_{20}O$. Ber.: C 81,2; H 10,5. Gef.: C 80,9; H 10,6.

Synthese des 2,4,6-Triaethyl-3-methyl-phenols.



2-Aethyl-4-aceto-3-methyl-phenyl-methyl-äther.

30 g 2-Aethyl-3-methyl-phenol wurden in alkalischer Lösung mit Dimethyl-sulfat methyliert. Der entstandene Methyläther ist ein farbloses Öl vom K. P. 200°. Ausbeute: 66 % d. Th.

0,1074 g Sbst.: 0,3136 g CO_2; 0,0898 g H_2O.
$C_{10}H_{14}O$. Ber.: C 79,9; H 9,4. Gef.: C 79,9; H 9,4.

Mit 23 g obigen Äthers, 20 g Aluminiumchlorid und 15 g Acetylchlorid führte man in 80 ccm Schwefelkohlenstoff eine Friedel-Craftssche Synthese aus (s. S. 47). Das Rohprodukt war ein mit Wasserdampf flüchtiges gelbes Öl, das in einer Ausbeute von 80 % d. Th. entstanden war. Es wurde in Petroläther gelöst und mit Claisenscher Lauge behandelt.

Hierbei erwies sich nur ein ganz kleiner Teil als alkalilöslich. Es war ein gelbes Öl, das mit Eisenchlorid eine tiefe Blau-violett-Färbung gab, also ein ortho-Oxyketon sein mußte. K. $P._{12}$ 137°—138°. Es war vielleicht das 2-Aethyl-3-methyl-6-aceto-phenol. Zu näherer Untersuchung reichte die Substanzmenge nicht aus.

Das Hauptprodukt der Friedel-Craftsschen Reaktion, den gesuchten 2-Aethyl-4-aceto-3-methyl-phenyl-methyl-äther, erhielt man aus dem Petroläther. K. $P._{12}$ 139°—140°. Die Substanz erstarrt zu langen dicken weißen Nadeln vom F. P. 29°—30°.

0,1273 g Sbst.: 0,3512 g CO_2; 0,0904 g H_2O.
$C_{12}H_{16}O_2$. Ber.: C 75,0; H 8,4. Gef.: C 75,2; H 7,9.

Die Verseifung dieses Ketonäthers dauerte 5 Stunden. Sie ergab aber nicht das erwartete p-Oxyketon, sondern ein mit Wasserdampf flüchtiges Öl von K. $P._{12}$ 101°—103°, das zu weißen Kristallen vom F. P. 44° erstarrte. Es erweist sich durch Mischschmelzpunkt als das 2-Aethyl-3-methyl-phenol. Außer der Verseifung des Äthers hatte also auch Abspaltung des Acetyls stattgefunden.

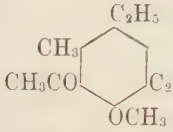
Durch Reduktion nach Clemmensen erhielt man aus 10 g Ketonäther den 2,4-Diaethyl-5-methyl-phenol-mthyl-äther als farbloses Öl vom K. P. 222°—224°. Ausbeute: 75 % d. Th.

0,1014 g Sbst.: 0,2991 g CO_2; 0,0931 g H_2O.
$C_{12}H_{18}O$. Ber.: C 80,8; H 10,2. Gef.: C 80,4; H 10,3.

Durch Verseifung obigen Phenoläthers erhält man das 2,4-Diaethyl-5-methyl-phenol. Es ist ein farbloses, alkalilösliches Öl, das mit Eisenchlorid keine Färbung gibt. K. P. 247°—248°.

0,1049 g Sbst.: 0,3080 g CO_2; 0,0912 g H_2O.
$C_{11}H_{16}O$. Ber.: C 80,4; H 9,8. Gef.: C 80,1; H 9,8.

Das Phenylurethan ist in Äther leicht löslich. Feine weiße Nädelchen aus Alkohol. F. P. 108°—109,5°.



2,4-Diaethyl-5-methyl-6-aceto-phenyl-methyl-äther.

10 g des 2,4-Diaethyl-5-methyl-phenyl-methyl-äthers wurden mit 6 g Acetylchlorid in 40 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und unter guter Kühlung mit 10 g Aluminiumchlorid versetzt. Die Reaktion setzte ziemlich träge ein. Es wurde bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung gelinde unter Rückfluß auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und das schwarze zähe Reaktionsprodukt mit Eis zersetzt. Bei der Wasserdampfdestillation ging das gesamte entstandene Keton als hellgelbes Öl über. Es wurde in Petroläther aufgenommen und mit Claisenscher Lauge durchgeschüttelt. Aus der Lauge erhielt man das 2-Aceto-4-aethyl-5-methyl-phenol, das durch Abspaltung des ortho-ständigen Aethyls entstanden war. Es wurde durch Mischschmelzpunkt identifiziert.

Als alkaliunlöslichen Körper gewann man 3,5 g des gewünschten ortho-Keton-äthers. Schwach-gelbes Öl vom K. $P._{11}$ 146°—148°.

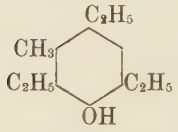
0,1074 g Sbst.: 0,3007 g CO_2; 0,0856 g H_2O.
0,1211 g Sbst.: 0,3382 g CO_2; 0,0988 g H_2O.
$C_{14}H_{20}O_2$. Ber.: C 76,3; H 9,2. Gef.: C 76,4; 76,2. H 8,9; 9,1.

Das Oxim dieses Ketonäthers blieb ölig. Die Spaltung ergab die Bildung einer Base, die in ihr Benzoylderivat verwandelt wurde.

Bezüglich des unregelmäßigen Verlaufs dieser Friedel-Craftsschen Synthese s. S. 15.

3 g des Ketonäthers wurden nach Clemmensen reduziert. Der erhaltene Methyl-äther des 2,4,6-Triaethyl-5-methyl-phenols ist ein farbloses Öl vom K. P. 252°—254°. Ausb.: 1,2 g.

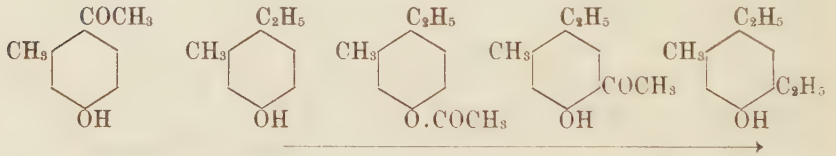
0,1002 g Sbst.: 0,2995 g CO_2; 0,0963 g H_2O.
$C_{14}H_{22}O$. Ber.: C 81,5; H 10,8. Gef.: C 81,5; H 10,8.



2,4,6-Triaethyl-5-methyl-phenol.

Man erhält dieses Phenol aus obigem Äther durch Verseifung als ein farbloses alkalilösliches Öl. K. P. 256°—258°. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid. Schwerlösliches Alkalisalz. Es erstarrte auch in Kältemischung nicht.

Aufbau des 2,4-Diaethyl-5-methyl-phenols.



22 g 4-Aceto-5-methyl-phenol ergaben bei der Reduktion nach Clemmensen 18 g des entsprechenden Phenols. Farbloses Öl vom K. P. 228°—230°. In Alkali farblos löslich. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid.

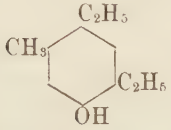
0,1447 g Sbst.: 0,4197 g CO_2; 0,1174 g H_2O.
$C_9H_{12}O$. Ber.: C 79,4; H 8,9. Gef.: C 79,1; H 9,1.

Aus 18 g Phenol erhielt man 20 g des Essigesters. Farbloses Öl vom K. P. 239°—240°.

0,1002 g Sbst.: 0,2716 g CO_2; 0,0714 g H_2O.
$C_{11}H_{14}O_2$. Ber.: C 74,1; H 7,9. Gef.: C 73,9; H 8,0.

17 g Ester wurden nach Fries behandelt Nach 4½ Stdn. war die Verschiebung beendet, und man erhielt bei der Aufarbeitung 12 g = 70 % eines mit Wasserdampf flüchtigen gelben Öls. Es ist das 2-Aceto-4-aethyl-5-methyl-phenol, das bald erstarrt. Weiße Nadeln aus Alkohol. F. P. 94°—95°. In Alkali mit gelber Farbe löslich. Tiefe Blaufärbung mit Eisenchlorid.

0,1180 g Sbst.: 0,3205 g CO_2; 0,0840 g H_2O.
$C_{11}H_{14}O_2$. Ber.: 74,1; H 7,9. Gef.: C 74,1; H 8,0.



2,4-Diaethyl-5-methyl-phenol.

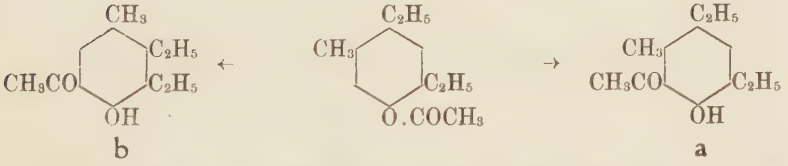
Man gewann dieses Phenol durch Reduktion nach Clemmensen aus dem oben dargestellten Keton. Es ist ein farbloses Öl vom K. P. 247°—249°. Ausbeute: 60 % d. Th.

Sein Phenylurethan schmilzt bei 110°—111° und gibt mit dem auf anderem Wege (s. S. 51) erhaltenen Phenylurethan keine Depression. Die auf verschiedene Art erhaltenen Phenole sind daher identisch.

Das Acetat dieses Phenols ist ein farbloses Öl vom K. P. 258°—260°.

0,1153 g Sbst.: 0,3188 g CO_2; 0,0892 g H_2O.
$C_{13}H_{18}O_2$. Ber.: C 75,7; H 8,8. Gef.: C 75,4; H 8,7.

Friessche Verschiebung.



b a

Die Reaktion wurde mit 3,2 g Ester ausgeführt und war nach 5 Stdn. beendet. Sie ergab ein mit Wasserdampf flüchtiges gelbes Öl, das unscharf unter 11 mm Druck bei 143° bis 145° siedete. Es bestand aus den Isomeren a und b, die durch fraktionierte Destillation nicht zu trennen waren. In Alkali mit gelber Farbe löslich. Schwer lösliches Alkalisalz. Tiefe Blaufärbung mit Eisenchlorid. Ausbeute: 65 % d. Th.

0,1402 g Sbst.: 0,3885 g CO_2; 0,1071 g H_2O.
$C_{13}H_{18}O_2$. Ber.: C 75,7; H 8,8. Gef.: C 75,6; H 8,6.

Aus dem leicht entstehenden p-Nitrophenyl-hydrazongemisch erhielt man durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol die beiden Isomeren einigermaßen rein.

I. Leicht im Alkohol löslich. Kleine rote Kristalle vom F. P. 169°—171° Es entspricht dem 2,4-Diaethyl-5-methyl-6-aceto-phenol a aus dem unten angegebenen Grunde.

II. Gelbes Pulver, das ziemlich schwer in Alkokol löslich ist. Es wird durch Auskochen mit Alkohol gereinigt. F. P. 241°—244°. Da es mit dem bei 252°—254° schmelzenden p-Nitro-phenyl-hydrazon des 2-Aceto-4-methyl-5,6-diaethyl-phenols (s. S. 49) gemischt, bei 239°—244° schmilzt, leitet es sich mit großer Wahrscheinlichkeit von dem Keton b ab.

2 g des Oxyketongemischs wurden oximiert. Ohne weitere Reinigung wurde das ölige Oximgemisch zwecks Spaltung 2 Stdn. mit der 20fachen Menge Salzsäure (1 : 1) gekocht. Aus dem zurückgebildeten Oxyketon erhielt man ein unreines p-Nitro-phenyl-hydrazon vom F. P. 211°—218°. Daher war es wohl berechtigt, dem oben angeführten höherschmelzenden Hydrazon die Formel b zuzuschreiben, da das Oxim dieses Ketons unter den angegebenen Bedingungen keiner Basenbildung fähig war.

Nachdem das vom Oxyketon befreite Spaltungsgemisch eingedampft und durch Kochen mit Alkali vom Hydroxylamin befreit worden war, erhielt man beim Versetzen mit Benzoylchlorid sofort Abscheidung eines Benzoylderivats. Es war also eine Base entstanden, wodurch die Anwesenheit eines Oxyketons der Formel a nachgewiesen war. Da bei der Spaltung das zum p-Nitro-phenyl-hydrazon vom F. P. 169°—170° gehörige Oxyketon verschwunden war, mußte das Hydrazon vom F. P. 169°—171° zum Keton a gehören.

IV. 2,4-Diaethyl-6-methyl-phenol. (IV S. 8).

Durch Friessche Verschiebung erhielt man aus dem o-Kresol-acetat das bekannte 4-Aceto-o-kresol und hieraus durch Reduktion nach Clemmensen das 6-Methyl-4-

aethyl-phenol. Farbloses Öl vom K. P. 220°—222° (angegeb. 224) [31]). Das Benzoat dieses Phenols bildete sich nach Schotten-Baumann erst nach längerem Schütteln. Derbe würfelige Kristalle aus Petroläther. F. P. 47°—48°.

0,1217 g Sbst.: 0,3560 g CO_2; 0,0725 g H_2O.
$C_{16}H_{16}O_2$. Ber.: C 80,0; H 6,7. Gef.: C 79,7; H 6,7.

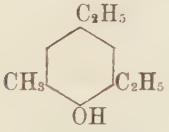
Der Acetylester dieses Phenols ist ein farbloses Öl. K. P. 238°—240°. Ausbeute: 85 % d. Th.

0,1228 g Sbst.: 0,3322 g CO_2; 0,0858 g H_2O.
$C_{11}H_{14}O_2$. Ber.: C 74,0; H 7,9. Gef.: C 73,8; H 7,8.

30 g Ester wurden 6 Stunden nach Fries behandelt. Es entstand das mit Wasserdampf flüchtige 2-Aceto-4-aethyl-6 methyl-phenol. Es ist ein gelbes Öl vom K. $P._{11}$ 129°—131°, das in Alkali mit gelber Farbe löslich ist und mit Eisenchlorid eine tiefe Blaufärbung gibt. Ausbeute: 77 % d. Th.

0,1016 g Sbst.: 0,2771 g CO_2; 0,0695 g H_2O.
$C_{11}H_{14}O_2$. Ber.: C 74,1; H 7,9. Gef.: C 74,4; H 7,7.

Das p-Nitro-phenylhydrazon kristallisiert aus Alkohol in feinen, verfilzten roten Nädelchen. F.P. 196°—198°.



2,4-Diaethyl-6-methyl-phenol.

Durch Reduktion erhielt man aus 22 g Oxyketon 13 g = 65 % d. Th. des entsprechenden Phenols. Farbloses Öl vom K. P. 234°—236°. In Alkali farblos löslich. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid.

0,1349 g Sbst.: 0,3963 g CO_2; 0,1155 g H_2O.
$C_{11}H_{16}O$. Ber.: C 80,4; H 9,8. Gef.: C 80,1; H 9,6.

10 g Phenol lieferten bei der Acetylierung 11 g Ester. Farbloses Öl. K. P. 250°—252°.

0,1057 g Sbst.: 0,2938 g CO_2; 0,0822 g H_2O.
$C_{13}H_{18}O_2$. Ber.: C 75,7; H 8,8. Gef.: C 75,8; H 8,7.

31) Clemmensen, B. 47, 31 (1914).

Friessche Verschiebung zum 2-Aceto-4,5-diaethyl-6-methyl-phenol.

11 g Ester wurden 7 Stunden mit Aluminiumchlorid erhitzt. Als das Reaktionsgemisch darauf zersetzt wurde, erstarrte das entstandene Oxyketon im Kolben. Es war flüchtig mit Wasserdampf und wurde auf diesem Wege gereinigt. Schwach-gelbes Öl vom K. P.$_{12}$ 146°—148°, das bald zu weißen Kristallen erstarrt. Es scheidet sich aus Petroläther in derben zusammengewachsenen Nadeln aus und schmilzt bei 50°—51°. In Alkali mit gelber Farbe löslich. Schwer lösliches Alkalisalz. Tiefe Blaufärbung mit Eisenchlorid. Ausbeute: 8 g = 70 % d. Th.

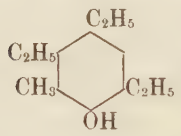
0,1366 g. Sbst.: 0,3780 g CO_2; 0,1052 g H_2O.
$C_{13}H_{18}O_2$. Ber.: C 75,7; H 8,8. Gef.: C 75,5; H 8,6.

Das Oxim bildete sich leicht. Es wird aus Ligroin (K. P. 70°—90°) umkristallisiert. F. P. 125°—126°.

0,0834 g Sbst.: 4,65 ccm N (13° 755 mm).
$C_{13}H_{19}O_2N$. Ber.: N 6,3. Gef.: N 6,5.

Das p-Nitro-phenyl-hydrazon kristallisiert aus Alkohol in feinen roten Nadeln. F. P. 187°—190°.

Bei der Spaltung des Oxims entstand keine Base.



2,4,5-Triaethyl-6-methyl-phenol.

Durch Reduktion nach Clemmensen erhielt man aus dem Oxyketon vom F. P. 50°—51° das zugehörige Phenol. Es war ein farbloses Öl vom K. P. 252°, das bald zu feinen Nadeln erstarrte und aus Petroläther umkristallisiert wurde. F. P. 28°—29°. Alkalilöslich. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid.

0,0293 g Sbst.: 0,0868 g CO_2; 0,0269 g H_2O.
$C_{13}H_{20}O$. Ber.: C 81,2; H 10,5. Gef.: C 80,8; H 10,3.

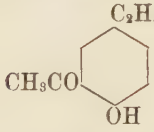
V. 2,4,6-Triaethyl-phenol. (V. S. 8).

Das als Ausgangsmaterial benötigte p-Aceto-phenol wurde teils durch Friessche Verschiebung aus dem Phenolacetat, wobei man etwa 50 % d. Th. p-Derivat erhielt, teils nach einer von Chienchi-Wha [32]) beschriebenen Methode dargestellt.

In einem 1½ l-Kolben wurden 50 g Phenol in 250 ccm über Chlorcalcium getrocknetem Nitrobenzol gelöst und mit etwas mehr als 1 Mol Acetylchlorid versetzt. Unter guter Kühlung trug man 150 g Aluminium-chlorid in kleinen Portionen ein. Hierbei trat, besonders anfangs, unter starker Salzsäureentwicklung stürmische Reaktion ein. Nach beendigtem Eintragen versah man den Kolben mit Steigrohr und Chlorcalciumrohr und ließ das Gemisch über Nacht stehen. Nach der Zersetzung mit Eis und konz. Salzsäure wurde das Nitrobenzol aus der sauren Lösung mit Wasserdampf abgetrieben. Es entstand nämlich, wie durch Vorversuch festgestellt, bei dieser Reaktion kein ortho-Derivat. Aus dem Kolbeninhalt kristallisierte beim Erkalten das p-Aceto-phenol in langen, dicken, farblosen Spießen aus. K. P.$_{12}$ 182°—184°. F. P. 106° bis 107° (ang. 107°) [33]). Ausbeute: 70 % d. Th.

Durch Reduktion nach Clemmensen erhielt man das p-Aethyl-phenol vom F. P. 45°—46° wie in der Literatur angegeben [34]). Ausbeute: 60 % d. Th.

Der Essigester siedete, wie angegeben, bei 224°—226° [35]).



4-Aethyl-6-aceto-phenol.

Die Friessche Verschiebung war nach 6½ Stunden beendet und ergab das mit Wasserdampf flüchtige 6-Aceto-4-aethyl-phenol. Hellgelbes Öl vom K. P.$_{11}$ 119°—121°. In Alkali mit gelber Farbe löslich. Tiefe Blau-Violett-Färbung mit Eisenchlorid. Ausbeute: 70 % d. Th. Reinprodukt.

---

32) Diss. Kiel 1925.

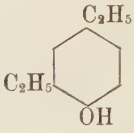
33) Klingel, B. 18, 2691 (1885). Perkin, Soc. 71, 810 (1897).

34) Sempotowsky, B. 22, 2665 (1889). — 35) Errera, G. 14, 485 (1884).

0,1152 g Sbst.: 0,3101 g CO_2; 0,0779 g H_2O.
$C_{10}H_{12}O_2$. Ber.: C 73,1; H 7,4. Gef. C 73,4; H 7,6.

Das Oxim ist in Methylalkohol, Alkohol und Äther leicht, in Petroläther mäßig löslich. Es wird aus Schwerbenzin umkristallisiert. Feine, leicht-braune Nädelchen vom F. P. 118° bis 119°.

0,0806 g Sbst.: 5,6 ccm N (18° 730 mm).
$C_{10}H_{13}O_2N$. Ber.: N 7,8; Gef.: N 7,7.



4,6-Diaethyl-phenol.

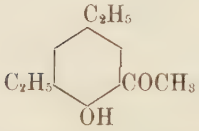
Man erhielt das Phenol durch Reduktion nach Clemmensen aus dem Oxyketon. Farbloses, alkalilösliches Öl. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid. K. P. 228°—230°. Ausbeute: 80 % d. Th.

0,1194 g Sbst.: 0,3489 g CO_2; 0,1033 g H_2O.
$C_{10}H_{14}O$. Ber.: C 79,9; H 9,4. Gef.: C 79,7; H 9,7.

Das Phenyl-urethan bildete sich schlecht. Es wurde aus Ligroin (K. P. 70°—90°) umkristallisiert. F. P. 96°—99°.

Das 4,6-Diaethyl-phenol-acetat ist ein farbloses Öl. K. P. 242°—244°.

0,1127 g Sbst.: 0,3110 g CO_2; 0,0855 g H_2O.
$C_{12}H_{16}O_2$. Ber.: C 75,0; H 8,4. Gef.: 75,3; H 8,5.

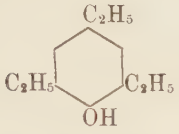


2-Aceto-4,6-diaethyl-phenol.

15 g Ester wurden nach Fries behandelt. Das nach 5½stündigem Erhitzen erhaltene Reaktionsprodukt war besonders hart und zersetzte sich erst beim Erwärmen. Das gebildete Oxyketon ist ein mit Wasserdampf flüchtiges gelbes Öl. $K. P._{12}$ 138°—140°. Schwer lösliches Alkalisalz. Tiefe Blaufärbung mit Eisenchlorid. Ausbeute: 10 g = 62 % d. Th.

0,1288 g Sbst.: 0,3540 g CO_2; 0,0985 g H_2O.
$C_{12}H_{16}O_2$. Ber.: C 75,0; H 8,4. Gef.: C 75,0; H 8,6.

Das p-Nitro-phenyl-hydrazon ist in Alkohol ziemlich leicht löslich. Rotgelbe derbe glänzende Kriställchen. F. P. 135°—137°.



2,4,6-Tri-aethyl-phenol.

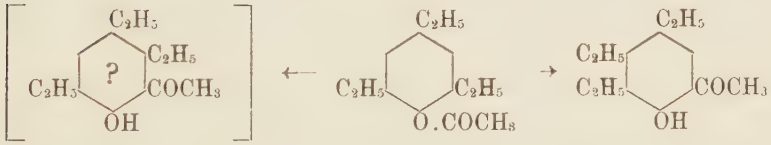
Aus 9 g Oxyketon erhielt man durch Reduktion nach Clemmensen 5 g Phenol. Es ist ein farbloses Öl von K. P. 244° bis 246°. In Alkali mäßig löslich. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid.

0,1122 g Sbst.: 0,3314 g CO_2; 0,1009 g H_2O.
$C_{12}H_{18}O$. Ber.: C 80,8; H 10,2. Gef.: C 80,6; H 10,1.

Ein festes Derivat dieses Phenols wurde nicht erhalten. Daß ihm aber die angegebene Konstitution zukam, wurde dadurch bewiesen, daß es in 1 % iger Natronlauge gelöst, mit Diazobenzollösung nicht kuppelte und, in Eisessig gelöst, kein Brom anlagerte.

Der Essigester ist ein farbloses Öl vom K. P. 260°—262°.

0,1188 g Sbst.: 0,3332 g CO_2; 0,0965 g H_2O.
$C_{14}H_{20}O_2$. Ber.: C 76,3; H 9,2. Gef.: C 76,3; H 9,1.



Die Friessche Verschiebung war nach 6 Stunden beendet und lieferte ein mit Wasserdampf flüchtiges gelbes Öl, das anscheinend ein einheitliches Produkt war. $K. P._{12}$ 153°—155°. In Alkali mit gelber Farbe schwer löslich. Tiefe Blaufärbung mit Eisenchlorid. Ausbeute: 65 % d. Th.

0,1156 g Sbst.: 0,3246 g CO_2; 0,0935 g H_2O.
$C_{14}H_{20}O_2$. Ber.: C 76,3; H 9,2. Gef.: C 76,6; H 9,0.

Das Oxim war ein Öl. Seine Spaltung lieferte keine Base; es war nur das Oxyketon zurückgebildet worden. Das schien für obige Formel zu sprechen.

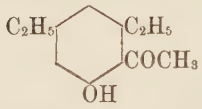
Bei der Darstellung des p-Nitro-phenyl-hydrazons erhielt man aber 2 Isomere von den ungefähren Schmelzpunkten 179°—181° und 220°—222°. Ob es sich hier nur um Stereo-Isomere handelte oder ob, trotz der negativ verlaufenen Oximspaltung doch ein Isomeres von der Formel eines 2-Aceto-3,4,6-triaethyl-phenols vorlag, ließ sich bisher nicht feststellen (s. S. 17).

B. Versuche mit Dialkylphenolen.

VI. Symm. m-Diaethyl-phenol (VIII. S. 8).

Dieses Phenol wurde von Herrn Cauer nach der von Jannasch und Rathjen[36]) angegebenen Methode aus Phenol, Äther und Aluminiumchlorid dargestellt. F. P. 76° bis 77°.

Das Acetat ist ein farbloses Öl vom K. P. 250°—251°.



2-Aceto-3,5-diaethyl-phenol.

Die Verschiebung von 10 g Ester dauerte 3 Stunden. Das erhaltene 2-Aceto-3,5-diaethyl-phenol ist ein gelbes Öl, das mit Wasserdampf flüchtig ist. $K. P._{12}$ 140°—142°. Es löst sich in Alkali mit gelber Farbe, bildet ein schwer lösliches Alkalisalz und gibt eine tiefe Blaufärbung mit Eisenchlorid. Ein p-Keton war daneben nicht entstanden.

0,1061 g Sbst.: 0,2914 g CO_2; 0,0836 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$. Ber.: C 75,0; H 8,4. Gef.: C 74,9; H 8,8.

Die Abspaltung der Acetogruppe durch Kochen mit 84 % iger ortho-Phosphorsäure lieferte in guter Ausbeute das symm. m-Diaethyl-phenol zurück. Es schmolz nach einmaligem Umkristallisieren bei 76°—77° und gab mit reinem Ausgangsphenol keine Depression.

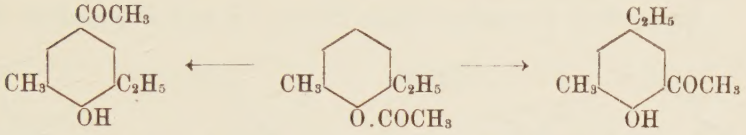
VII. 2-Aethyl-6-methyl-phenol (IX. S. 8).

Aus 21 g 2-Aethyl-6-methyl-phenol erhielt man 22 g Acetylester. Farbloses Öl vom K. P. 220°—222°.

36) B. 32, 2392 (1899).

0,1226 g Sbst.: 0,3310 g CO_2; 0,0876 g H_2O.
$C_{11}H_{14}O_2$. Ber.: C 74,1; H 7,9. Gef.: C 74,1; H 8,0.

Friessche Verschiebung.



Bei der 5 Stunden dauernden Verschiebung dieses Esters gewann man neben dem erwarteten 2-Aethyl-4-aceto-6-methyl-phenol, das roh bei 108°—110° schmolz und nicht mit Wasserdamps flüchtig war, auch ein flüchtiges ortho-Oxyketon. Es war ein gelbes Öl vom K. $P._{12}$ 130°—132°.

Sein p-Nitro-phenyl-hydrazon schmolz bei 192°—194°. Eine Mischprobe mit dem p-Nitro-phenyl-hydrazon des 2-Aceto-4-aethyl-6-methyl-phenols vom F. P. 196°—198° (s. S. 55) schmolz ohne Depression, was die Identität beider Körper bewies. Bei der Friesschen Verschiebung war die ortho-ständige Aethylgruppe durch das eintretende Acetyl in p-Stellung gedrängt worden. Ob daneben auch noch das 2-Aethyl-4-methyl-6-aceto-phenol entstanden war, ließ sich nicht mit Sicherheit feststellen.

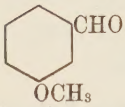
VIII. Versuche zur Darstellung von m-Aethyl-phenol.

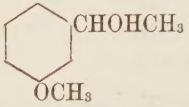
Der Versuch, das m-Aethyl-phenol aus dem m-Acetophenol durch Reduktion nach Clemmensen darzustellen, lieferte diese Verbindung nur in äußerst geringer Ausbeute, was anscheinend durch die m-Stellung der Substituenten bedingt war. Man versuchte deshalb, aus dem m-Aceto-phenolacetat durch Friessche Verschiebung das 2,5 Diaceto-phenol darzustellen, in der Annahme, daß die Reduktion dieses Körpers ein besseres Ergebnis liefern würde. Die Verschiebung ergab aber nur Schmieren.

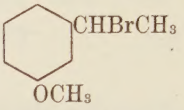
Dann bemühte man sich durch Kalischmelze aus der 2,5-Diaethyl-benzol-sulfosäure das gesuchte Phenol zu erhalten. Die Schmelze ergab aber trotz verschiedenster Versuchsbedingungen keine nennenswerte Ausbeute.

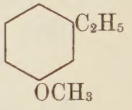
Eine dritte Versuchsreihe, das gesuchte Phenol durch Diazotieren und Verkochen aus dem 2,5-Diaethyl-anilin zu erhalten, schlug fehl, weil bei der Diazotierung bereits Kuppelung eintrat.

Außerdem versuchte Herr Bersch auf folgendem Wege









zum Methyl-äther des m-Aethyl-phenols zu gelangen, wobei die Reduktion des Bromids durch Aluminiumamalgan und feuchten Äther bewirkt wurde. Aus diesem Äther erhielt man schließlich durch Verseifung mit Bromwasserstoff und Eisessig das gewünschte Phenol. Auf diese Art wurden aus 50 g m-Oxy-benzaldehyd ungefähr 4 g m-Aethyl-phenol gewonnen. War auch diese Ausbeute besser als die bei den anderen Arbeitsvorgängen, so war doch auch dieses Verfahren zur Darstellung größerer Mengen m-Aethyl-phenols nicht geeignet.

Gänzlich erfolglos verlief ein Versuch, das bei der Darstellung des m-Oxy-aceto-phenons als Zwischenprodukt erhaltene m-Nitro-aceto-phenon in einer Reaktion zum m-Aminoaethyl-benzol zu reduzieren.

Die Wege, die zu dem gewünschten Phenol führen könnten, sind zwar damit noch nicht erschöpft; jedoch fehlte es an Zeit, noch weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Chemischen Institut der Universität Marburg vom Oktober 1925 bis März 1927 ausgeführt.

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, bin ich für seine dauernde, stets interessierte Anteilnahme und Unterstützung zu größtem Danke verpflichtet.

Ebenso möchte ich an dieser Stelle meinen sämtlichen akademischen Lehrern für die vielseitige Anregung danken, die ich durch ihren Unterricht erfahren habe.

Lebenslauf.

Ich, Friedrich Wilhelm Herbert Mauß, wurde am 9. September 1903 zu Lübeck geboren als Sohn des Konditoreibesitzers Karl Mauß und seiner Ehefrau Minna geb. Lohoff.

Ich besitze die lübeckische Staatsangehörigkeit. Von Ostern 1910 bis Ostern 1922 besuchte ich das Realgymnasium des Johanneums zu Lübeck und verließ diese Anstalt Ostern 1922 mit dem Reifezeugnis.

Vom S.-S. 1922 ab bis Ende W.-S. 1926/27 studierte ich in Marburg Chemie. Das erste Verbandsexamen bestand ich am 6. Juni 1924, das zweite am 28. Juli 1925.

Das Rigorosum bestand ich am 15. Juni 1927. Seitdem arbeite ich als Liebig-Assistent im Chemischen Institut der Universität Marburg.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren:

v. Auwers, Strecker, Thiel, Weigel, Schaefer, Krollpfeiffer, Ziegler, Hensel, Mannhardt, Troeltsch.